

α

ANNALES
DE CHIMIE

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

56576 Quai des Grands-Augustins, 55.

NEUVIÈME SÉRIE
DES « ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE »

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME V

PARIS
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS,
Boulevard Saint-Germain, 120

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{IE},
Quai des Grands-Augustins. 55

ANNALES DE CHIMIE.

LES GAZ RARES DES GRISOUS;

PAR MM. CHARLES MOUREU ET ADOLPHE LEPAPE.

[*Suite* (1).]

II. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

Il résulte de nos recherches que ce que nous appelons *azote brut* des grisous contient, en dehors de l'azote lui-même, de petites quantités des cinq gaz rares : hélium, néon, argon, krypton, xénon, et elles ont établi, en particulier, que les proportions d'hélium y sont relativement importantes. Or nous connaissons la parenté de ce gaz avec les substances radioactives, et il y avait lieu, par suite, d'étudier la radioactivité des grisous et des charbons grisouteux d'où ils étaient issus. Nous avons donc recherché : dans les premiers, l'émanation du radium et, dans les seconds, le radium et le thorium. Si la détermination de l'émanation du radium est relativement simple, il n'en est pas de même de celle des traces de radium et surtout de thorium, et nous jugeons utile de faire connaître en détail les procédés que nous avons suivis.

Le présent Chapitre comprendra, de la sorte, deux parties distinctes.

Nous exposerons d'abord la technique de la détermination de l'azote et des gaz rares dans les grisous; ensuite nous décrirons celle que nous avons suivie pour étudier la radioactivité des grisous et de la houille.

(1) Voir *Annales de Chimie*, 9^e série, t. IV, septembre-octobre 1915, p. 137.

1. — Détermination de l'azote et des gaz rares dans les grisous.

Différents expérimentateurs, avant ou après nous, ont examiné l'*azote brut* (azote + gaz rares) de grisous ou de mélanges gazeux naturels analogues, c'est-à-dire riches, comme les grisous, en gaz combustibles. Nous devons remarquer, toutefois, que l'étude qui fait l'objet de ce Mémoire est de beaucoup la plus approfondie.

Les modes opératoires adoptés par les auteurs ont d'ailleurs été assez divers.

Th. Schlœsing fils ⁽¹⁾ éliminait la partie combustible des grisous en chauffant le gaz, au rouge, avec de l'oxyde de cuivre, et séparant ensuite le gaz carbonique et l'eau formés par les absorbants usuels; il fixait l'azote du résidu par le magnésium au rouge, et il étudiait au spectroscope le gaz finalement obtenu (gaz rares).

Nasini, Anderlini et Salvadori ⁽²⁾, pour l'étude du gaz de Porretta, ont mis en œuvre, tantôt la méthode de combustion par l'oxyde de cuivre, tantôt la méthode d'explosion avec l'oxygène par l'étincelle. On absorbait ensuite l'azote par le magnésium, et le résidu final était examiné au spectroscope.

Dans leurs intéressantes recherches sur de nombreux gaz naturels des États-Unis d'Amérique, Hamilton P. Cady et David F. Mac Farland ⁽³⁾ éliminaient les hydrocarbures en refroidissant le mélange à la température de l'air liquide (-185°), qui condensait en même temps les moins volatils des autres gaz. Le résidu gazeux était ensuite traité, suivant la méthode de Sir James Dewar ⁽⁴⁾,

(1) *Annales des Mines*, livraison de janvier 1897.

(2) *Gaz. chim. ital.*, t. XXVIII, 1898, p. 111.

(3) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, t. XXIX, novembre 1907, p. 1523.

(4) *Annal. Chim., Phys.*, 8^e série, t. III, 1904, p. 5.

par le charbon de noix de coco refroidi à la température de l'air liquide. Les auteurs constataient ainsi l'absorption de tous les gaz, sauf l'hélium, qu'ils caractérisaient par son spectre et dont ils mesuraient le volume.

Cette même technique a été adoptée par Emerich Czako⁽¹⁾, qui a aussi publié, tout récemment, de fort intéressantes études sur quelques gaz naturels.

Voller et Walter⁽²⁾, dans leur travail sur le gaz de Neuengamme, utilisaient, pour la séparation des gaz combustibles, l'explosion avec de l'oxygène électrolytique. Le résidu azoté était directement introduit dans un tube de Geissler à électrodes de magnésium; le métal fixait l'azote sous l'action de la décharge, et l'on examinait ensuite le spectre du gaz non absorbé⁽³⁾.

Nous proposant de faire une étude aussi complète que possible de l'azote brut (azote + gaz rares) des grisous, nous avons tenu, pour l'élimination des gaz combustibles, à ne mettre en œuvre qu'un procédé qui respectât intégralement ce mélange. Il nous a paru que la combustion par l'oxyde de cuivre offrait, à cet égard, toute sécurité⁽⁴⁾. C'est donc cette méthode que nous avons utilisée, comme l'avait fait, le premier, Th. Schlœsing, et l'on verra, en outre, que notre appareil, dans ce qu'il a d'essentiel, est également analogue à celui du même savant. L'azote brut étant obtenu, nous le traitions comme dans le cas

(¹) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. LXXXII, 1913, p. 249.

(²) *Jahrb. d. Hamburg Wiss. Antalten*, t. XXVIII, 1910, Heft 5.

(³) Nous ne pouvons que rappeler ici, pour mémoire, entre autres procédés analytiques pour le dosage de la partie combustible du grisou, ceux, très ingénieux, qu'a élaborés Enrique Hauser, professeur à l'École des Mines de Madrid [*Leçons et conférences diverses sur le grisou*, publiées depuis 1908 (*Ministerio de Fomento, Comisión del Grisú*)].

(⁴) Le procédé nous avait donné déjà pleine satisfaction pour le traitement des gaz spontanés de sources thermales, où il existe parfois de petites quantités de gaz combustibles, pouvant atteindre des proportions assez notables (6 pour 100 à Bagnères-de-Luchon).

des gaz spontanés des sources : absorption de l'azote par le calcium au rouge, fractionnement ultérieur du résidu (gaz rares) par le charbon refroidi, et examen des spectres.

Cette technique, dans laquelle nous éliminons d'abord chimiquement tous les gaz autres que les gaz rares, nous paraît présenter les meilleures garanties d'exactitude et de sensibilité. Elle permet, en effet, de ne mettre en œuvre, pour le fractionnement des gaz rares, que la quantité minima de charbon. Tel n'est pas le cas du procédé employé par Hamilton P. Cady et David F. Mac Farland et par Emerich Czako. Nous avons vu que ces auteurs, après avoir refroidi le mélange gazeux par l'air liquide en vue de l'élimination des hydrocarbures (opération qui, sans doute, retenait aussi, par liquéfaction ou par dissolution, une partie de l'azote et des gaz rares), traitaient le mélange des gaz non condensés par le charbon, pris en quantité suffisante pour ne laisser libre que l'hélium. Et il nous semble que, dans ces conditions, une fraction, qui n'est peut-être pas négligeable, de l'hélium du gaz naturel, pouvait échapper à la mesure. C'est probablement pour la même cause que le néon n'a pu être observé que dans un cas.

Nous allons maintenant décrire en détail la technique de nos expériences.

Prélèvement du grisou à la mine. — L'objet de nos travaux étant la recherche, dans les grisous, de gaz peu abondants et présents dans l'air atmosphérique, la prise d'essai du grisou devait porter sur un volume relativement grand de gaz et se faire avec des précautions toute spéciales, afin d'éviter, jusqu'au moment du traitement, toute contamination par l'air.

Ces conditions se sont trouvées parfaitement réalisées au moyen du dispositif et du mode opératoire suivants.

Le grisou est prélevé, à la mine, dans une batterie de

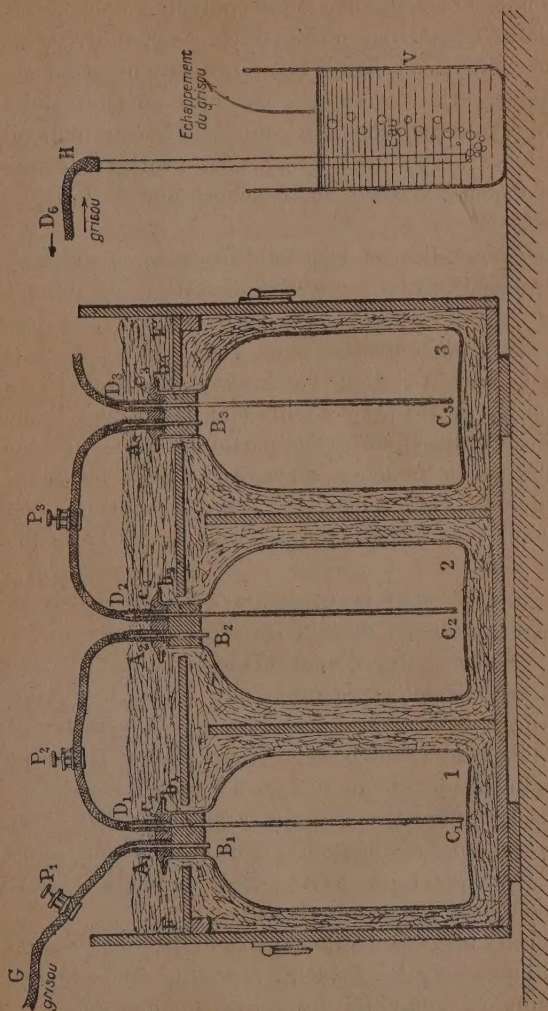


Fig. 1.

six grandes bouteilles en verre d'une capacité de 6^l,5 chacune. Ces bouteilles sont contenues dans une caisse en bois, fermée par un couvercle vissé, et divisée en six compartiments (la figure 1 en représente une coupe longitudinale). Un capitonnage élastique en paille fine très serrée et des planches horizontales FF' maintiennent les bouteilles absolument fixes et les protègent contre les mouvements violents et les chocs que la caisse peut subir.

Les bouteilles se trouvent mises en communication l'une avec l'autre au moyen d'un système de tubes intérieurs en verre $A_1B_1C_1D_1$, $A_2B_2C_2D_2$, ... et de tubes extérieurs en bon caoutchouc à vide D_1A_2 , D_2A_3 , ... dont la figure 1 indique l'agencement. Les tubes de verre AB et CD de chaque bouteille sont fixés dans le bouchon en liège b de celle-ci, et la partie des tubes qui émerge au-dessus du bouchon est engagée dans les tubes de caoutchouc GA_1 , D_1A_2 , ... qui relient la première bouteille avec la prise de grison et chaque bouteille à la précédente et à la suivante. Les bouchons b_1 , b_2 , ... sont enfoncés dans les goulots des bouteilles de manière à laisser au-dessus de leur surface supérieure une sorte de petite cuvette, d'une hauteur de 1^{cm} environ, dans laquelle on coule de la cire Golaz. Ces joints de cire c_1 , c_2 , ..., dans lesquels sont noyées les prises des tubes de caoutchouc, assurent ainsi la fermeture hermétique des bouteilles et l'étanchéité absolue des tubes de communication. Grâce au mode d'assujettissement élastique des bouteilles dans la caisse, les joints de cire ne risquent pas d'être brisés ou fendillés au cours des manipulations et des chocs.

Sur les tubes de caoutchouc sont disposées des pinces métalliques à vis P_1 , P_2 , P_3 , ..., dont le rôle sera d'isoler chacune des bouteilles des autres, lorsque toutes seront remplies de grison.

Avant d'expédier la batterie de bouteilles à la mine, on s'assurait, au laboratoire, de l'étanchéité du système par le maintien, pendant plusieurs heures, du vide qu'y avait fait une trompe à eau.

Pour remplir les bouteilles de grisou on transportait la batterie dans la mine, auprès du point d'émergence du grisou, et on laissait dégager ce gaz à travers les bouteilles sous une légère surpression, pendant 12 ou 24 heures. L'air des bouteilles se trouvait ainsi lentement chassé et, finalement, entièrement remplacé par du grisou, sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique.

Pratiquement, toutes les pinces $P_1, P_2, \dots$ étant desserrées, on fixait l'extrémité libre du tube de caoutchouc GA_1 (longueur $1^m,50$) de la bouteille n° 1 à la prise de grisou (tube de sonde, tube mastiqué à l'orifice du soufflard, etc.), et l'on terminait l'extrémité libre du tube de caoutchouc D_6H de la bouteille n° 6 par un tube de verre, plongeant de quelques centimètres dans l'eau d'un vase V (*fig. 1*).

Le grisou étant un gaz plus léger que l'air (densité : 0,558), le montage de la batterie de bouteilles était réalisé de manière que le grisou arrive dans chaque bouteille par les tubes courts $A_1B_1, A_2B_2, \dots$. Quand le courant de grisou avait passé pendant 12 heures au moins (ce qui donnait la certitude que tout l'air des bouteilles était expulsé), toutes les pinces $P_1, P_2, \dots$ étaient resserrées à fond, et la caisse nous était réexpédiée aussitôt.

Toutes les précautions nécessaires, que nous avons d'ailleurs indiquées dans une instruction détaillée, ont toujours été scrupuleusement observées par les diverses personnes qui ont bien voulu se charger de prélever les échantillons de grisou utilisés dans nos recherches.

Examen préliminaire du grisou. — Aussitôt revenue

de la mine, la caisse de bouteilles contenant l'échantillon de grisou (près de 40^l) est ouverte au laboratoire; les bouteilles de grisou sont isolées, et chacune est renversée dans une grande cuvette pleine d'eau. Pour séparer les bouteilles, on place de nouvelles pinces à vis sur les tubes de caoutchouc D_1A_2 , D_2A_3 , ..., puis on sectionne ces tubes entre les deux pinces que chacun porte, et l'on enfonce dans leurs extrémités libres de petites baguettes de verre. On conserve les bouteilles renversées, dans l'eau, jusqu'au moment de l'extraction de l'azote brut du grisou.

Cependant, dès que le grisou arrive au laboratoire, on en utilise quelques litres pour une analyse sommaire, dont le but est de vérifier l'absence d'oxygène, par conséquent d'air, et de rechercher et doser l'anhydride carbonique et l'émanation du radium (¹).

Dosage de l'anhydride carbonique et de l'oxygène.

— En général, nous effectuons simplement ces dosages sur la cuve à mercure, à l'aide d'une petite cloche en verre graduée (18^{cm³} divisés en dixièmes de centimètre cube), dans laquelle on introduit une quinzaine de centimètres cubes de grisou. En ajoutant 1^{cm³} cube d'une lessive concentrée de potasse et en agitant, on absorbe l'anhydride carbonique, dont le volume égale la différence des volumes initial et final du gaz (²). Puis on fait passer

(¹) La recherche de l'émanation du radium sera décrite dans la seconde Partie du présent Chapitre, au paragraphe A, page 35.

(²) Lorsque l'agitation avec la potasse ne détermine aucune diminution appréciable du volume du gaz on recherche les traces d'anhydride carbonique par le trouble léger auquel donne lieu l'agitation du grisou avec un peu d'eau de baryte.

Dans le cas du grisou d'Anzin, assez pauvre en anhydride carbonique, celui-ci a été dosé en agitant 493^{cm³} de grisou avec 25^{cm³} d'eau de baryte; la baryte non carbonatée étant ensuite déterminée par neutralisation (en employant comme indicateur coloré la phtaléine de phénol) au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique.

dans la cloche un petit fragment de pyrogallol fondu; il se forme du pyrogallate de potassium, susceptible d'absorber, en se colorant, l'oxygène présent. On compare alors la teinte obtenue avec celles que fournit, dans des conditions identiques, de l'azote contenant zéro ⁽¹⁾, $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{500}$ d'oxygène.

A. — ISOLEMENT ET DOSAGE DE L'AZOTE BRUT DU GRISOU.

Dans certains cas, une combustion eudiométrique, sur la cuve à mercure, nous renseignait sur la proportion approximative de l'azote brut (azote + gaz rares) dans le grisou; mais le dosage exact résultait toujours de l'isolement et de la mesure du résidu azoté contenu dans un volume connu et assez grand (plusieurs litres) de grisou.

En principe, la méthode que nous avons mise en œuvre pour séparer l'azote brut du grisou consiste à engager dans des combinaisons fixes les éléments des gaz carbonés du mélange, après combustion de ces derniers par de l'oxyde de cuivre porté à haute température. La partie combustible du grisou (qu'on sait être presque intégralement constituée par du méthane), en passant sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, fournissait de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, lesquels, ainsi que l'anhydride carbonique préalablement présent, étaient ensuite absorbés par une solution concentrée de potasse et par de la chaux sodée. Les divers réactifs (CuO, KOH, chaux sodée) sont disposés dans un appareil clos, rigoureusement étanche, où les gaz sont introduits et circulent d'une façon continue, et où s'accumule finalement le résidu azoté.

(1) Quelque précaution que l'on prenne, la solution de pyrogallate n'est jamais absolument incolore. Nous appelons *teinte zéro* (légèrement rose violacé) celle qu'on observe avec l'azote rigoureusement exempt d'oxygène.

Cette méthode fut déjà appliquée par Th. Schlœsing fils, au cours des travaux que nous avons mentionnés plus haut ⁽¹⁾. L'appareil que nous avons utilisé est aussi analogue au sien ; nous avons cependant mis à profit, pour sa construction, l'expérience acquise pendant les recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années sur les gaz rares des sources thermales.

1° Description de l'appareil.

L'appareil (*fig. 2*) comprend plusieurs parties distinctes reliées entre elles ; ce sont : 1° le système de flacons G_1 , G_2 , qui permet d'extraire le grisou du grand flacon F où il a été prélevé ; 2° le volumétre V_1 , V_2 , dans lequel on mesure avec précision le volume de grisou traité ; 3° l'appareil à azote proprement dit, constitué lui-même par : *a.* la trompe à mercure TB et la cloche barométrique A ; *b.* le tube à combustion D ; *c.* le système absorbant, qui comprend le flacon à potasse K_1 et ses flacons auxiliaires K_2 et K_3 et les tubes à chaux sodée C_1 et C_2 . Des manomètres à mercure et de multiples pinces et robinets achèvent l'équipement général de l'appareil, dont voici la description détaillée :

1° *Gazomètre-pompe.* — Les flacons de verre G_1 (750cm^3) et G_2 (1000cm^3), reliés par un tube de caoutchouc épais, forment un gazomètre-pompe à mercure, au moyen duquel on transvase le grisou de la bouteille F, renversée dans l'eau de la cuvette E, dans la jauge V_1 du volumétre. Le flacon G_1 est fermé à sa partie supérieure par un rodage collé que surmonte le robinet à trois voies normales R_1 . Le tube horizontal de R_1 communique, par un tube de caoutchouc à vide et un petit tube de verre t' , avec le tube de caoutchouc qui prolonge, à l'extérieur, le

(1) SCHLÆSING, *loc. cit.*

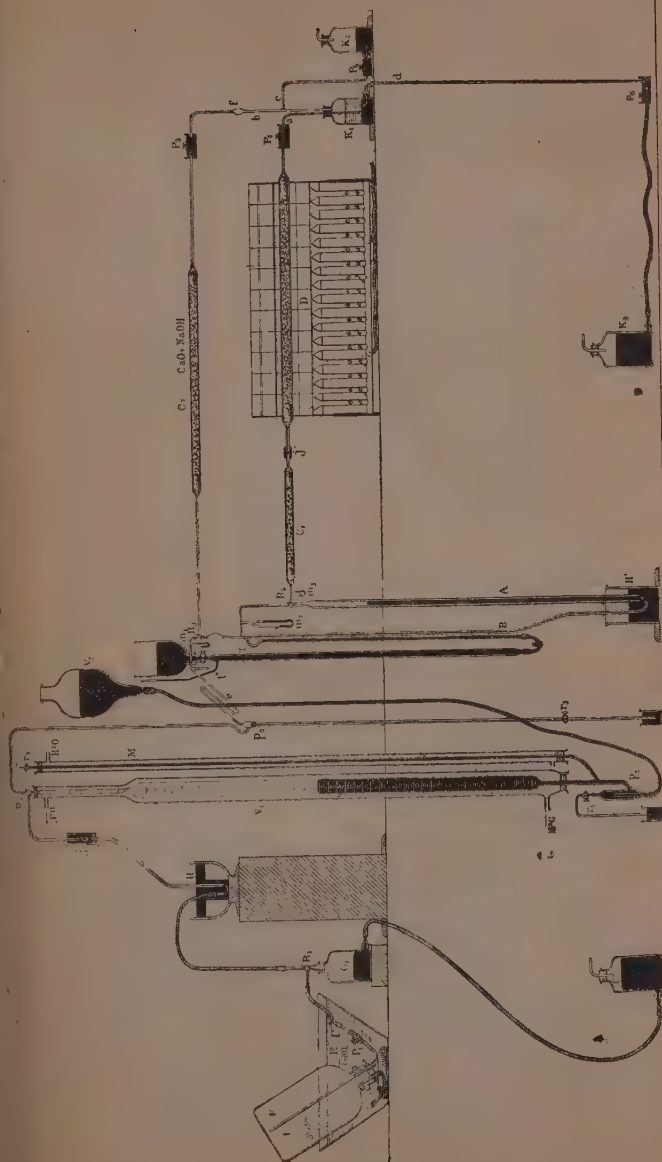


Fig. 2.

tube de verre long t du flacon F. Le tube t' est constamment maintenu sous l'eau de la cuvette E. Le tube vertical supérieur de R_1 est relié, par un tube de caoutchouc à vide, au tube gauche du robinet à trois voies R_2 de la jauge V_1 . La jonction de ces tubes se fait sous le mercure de la cuvette H.

2° *Voluménomètre*. — Le voluménomètre comprend essentiellement le tube-jauge V_1 , qu'un tube de caoutchouc très épais relie au réservoir mobile V_2 , de capacité telle (700cm^3) qu'il peut contenir tout le mercure nécessaire au fonctionnement de l'appareil, et le tube latéral M, soudé à la partie inférieure de V_1 . Le tube M sert de manomètre; il est muni, à sa partie supérieure, du robinet r_2 . Les tubes V_1 et M sont entourés l'un et l'autre d'un manchon de verre, où circule un courant d'eau froide; des thermomètres (non figurés), disposés à la base et au sommet du manchon qui entoure V_1 , indiquent la température de la jauge. La jauge V_1 est constituée par un tube cylindrique gradué, en cristal, d'une capacité de 500cm^3 ; elle porte à son extrémité supérieure un robinet R_2 , à trois voies normales capillaires (diamètre intérieur, 2mm). Le zéro de la graduation est situé sur le tube capillaire du robinet R_2 , à 2cm environ au-dessous de ce dernier, la fraction du volume de la jauge 0cm^3 - 25cm^3 présente un diamètre étroit ($9\text{mm},4$); elle est divisée en dixièmes de centimètre cube; la fraction du volume 25cm^3 - 497cm^3 est en tube large (diamètre intérieur 26mm) et se trouve divisée seulement en demi-centimètres cubes; enfin la fraction 497cm^3 - 502cm^3 , constituée par du tube de même diamètre ($9\text{mm},4$) que la fraction 0cm^3 - 25cm^3 , est divisée également en dixièmes de centimètre cube.

Le tube M présente un diamètre intérieur égal à celui des parties étroites de la jauge V_1 ; il est divisé en millimètres, à partir d'une origine arbitraire située dans le

voisinage du plan horizontal passant par la division 500 cm^3 de la jauge. Quand le robinet r_2 est ouvert, le tube M joue le rôle de manomètre à air libre. Si, au contraire, le robinet r_2 est maintenu fermé (on a eu soin alors de laisser un index de mercure dans le tube qui surmonte r_2), après que le vide a été préalablement fait en M, ce tube sert de manomètre barométrique.

Le flacon V_2 est mobile le long d'une glissière verticale, grâce à une poulie et un treuil (non figurés); et le tube de caoutchouc qui le relie à la jauge V_1 aboutit au purgeur d'air p_1 , muni d'un robinet r_1 . Ce purgeur a pour but d'empêcher l'accès de toute bulle d'air entraînée par le mouvement du mercure soit dans la jauge V_1 , soit dans le tube barométrique M.

Les tubes V_1 et M sont maintenus par des bouchons de caoutchouc dans leurs manchons de verre, et l'ensemble est fixé bien verticalement sur un solide bâti en bois.

Les tubes capillaires issus à gauche et à droite du robinet R_2 assurent la liaison de la jauge V_1 , d'une part, avec le gazomètre-pompe G_1 et, d'autre part, avec le robinet R_3 de l'appareil à azote. Le tube gauche de R_2 se termine, par une courbure tournée vers le haut, dans la cuvette à mercure H; sur son parcours, on rencontre le joint j , formé par un tube de caoutchouc très court (3 cm), entièrement noyé dans le mercure (¹). Le tube issu de R_2 vers la droite communique avec le tube vertical supérieur du robinet R_3 , par l'intermédiaire du purgeur à mercure p_2 et du joint élastique en cristal e . Sur le trajet R_2R_3 , entièrement en verre soudé, se trouve, au voisinage du robinet R_3 , le petit manomètre à mercure m_1 . L'ampoule p_2 (voir *fig. 2*) a pour objet de retenir le mercure qui aurait pu traverser le robinet R_2 , lors du refoulement du gaz de la jauge V_1 dans l'appareil à azote; l'excès de

(¹) Ce joint a pour objet de donner de l'élasticité au tube.

mercure s'écoule dans un vase inférieur, à travers le robinet r_3 , qui, normalement, doit être fermé.

3° *Appareil à azote proprement dit.* — L'appareil dans lequel s'effectue la séparation de l'azote brut et des gaz carbonés (CO^2 et CH^4) du grisou est assez compliqué. Nous l'avons conçu de manière à réaliser, *en l'absence de toute trace d'air* : 1° l'élimination *presque* complète du méthane, par circulation et combustion de ce gaz sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge et fixation intégrale des produits de la combustion (CO^2 et H^2O); 2° l'extraction totale de l'appareil du résidu azoté (azote + gaz rares + une faible proportion de méthane non brûlé). On devait donc pouvoir faire un vide complet et permanent dans l'appareil avant et après chaque expérience d'isolement d'azote brut, c'est-à-dire éviter, en particulier, les moindres rentrées d'air et les inconvénients inhérents à la présence de la vapeur d'eau.

Dans son ensemble, l'appareil présente un circuit fermé comprenant : *a.* la trompe à mercure TB, adjointe à la cloche barométrique A; *b.* les tubes à réactifs solides : C_1 et C_2 , tubes en cristal qui contiennent de la chaux sodée, et D, tube en verre d'Iéna, disposé sur une grille à gaz, qui contient de l'oxyde de cuivre; *c.* le système à potasse, constitué par le flacon à deux tubulures K_1 , qui contient, au-dessus d'une couche de mercure, une solution concentrée de potasse caustique (200^{cm^3}), et les flacons bitubulés K_2 (500^{cm^3}) et K_3 (1^1). On rencontre, en outre, sur le circuit, les robinets de cristal à trois voies normales et à tubes capillaires (diamètre intérieur, 2^{mm}) R_3 et R_4 et, aux points où l'emploi de robinets de verre est rendu impossible par la présence du mercure, de la potasse ou de la vapeur d'eau : les pinces P_2 , P_3 , P_4 , P_5 . Celles-ci sont des pinces métalliques à vis serrant des tubes de caoutchouc courts et très épais, intercalés sur

les tubes de verre, et *complètement immergés* dans le mercure de petites cuvettes prismatiques en bois.

La trompe T est une trompe à mercure à chute unique B, en cristal, du modèle Schlösing. Le mercure, qui s'écoule en T, descend d'une cuvette supérieure et traverse un long purgeur d'air, aux bas duquel est disposé un joint de caoutchouc épais, serré par une pince à vis. Cette pince permet de régler l'écoulement du mercure, de manière qu'il tombe dans le tube-chute B en gouttes séparées se succédant aussi rapidement que possible. L'extrémité inférieure du tube-chute (diamètre intérieur, 2^{mm}) plonge dans le mercure d'une petite cuvette H' et se recourbe vers le haut. La forme et la longueur de cette courbure sont telles qu'on puisse engager l'extrémité du tube B sous la cloche A en utilisant simplement l'élasticité de ce tube.

Le mercure est automatiquement et continuellement remonté de la cuvette inférieure H' dans la cuvette supérieure au moyen du dispositif Verneuil (non figuré).

La cloche A est un tube de cristal d'une hauteur de 85^{cm} environ et d'une capacité de 150^{cm}³. Elle est fermée à son extrémité supérieure par le robinet à trois voies normales R₄. Le tube gauche de ce robinet est soudé à la trompe en T, il porte le manomètre à mercure m₂.

Le tube issu de R₄ vers la droite porte le petit manomètre à mercure m₃, et il se continue par le circuit des tubes et flacon à réactifs. Ce sont, d'abord, le tube en cristal C₁ (diamètre, 18^{mm}; longueur, 30^{cm}), rempli de chaux sodée granulée et disposée entre deux tampons de coton de verre; puis le tube en verre d'Iéna D (diamètre, 12^{mm} à 20^{mm}; longueur, 75^{cm}), disposé sur une grille à analyse chauffée au gaz, et qui contient environ 250^g d'oxyde de cuivre en planures. La jonction des tubes C₁ (cristal) et D (verre d'Iéna) se fait dans le masticage étanche en cire Golaz j'.

A la suite du tube à oxyde de cuivre est disposé le flacon à potasse K_1 , d'une capacité de 500cm^3 . Ce flacon porte une tubulure inférieure, fermée par un rodage collé, que traverse le tube capillaire (diamètre intérieur, 2^{mm}) d , et une tubulure supérieure, dans laquelle s'enfonce un bouchon de caoutchouc traversé par les tubes a et b , et au-dessus duquel on maintient toujours un peu de mercure. Le flacon K_1 se trouve en relation : α . avec le tube à oxyde de cuivre D, au moyen du joint de caoutchouc sous mercure serré par la pince P_2 et du tube de cristal α (diamètre, 4^{mm}), qui pénètre dans le flacon K_1 par la tubulure supérieure et descend, suivant l'axe, jusqu'à 2^{cm} environ au-dessus du niveau de la tubulure inférieure; β . avec le tube à chaux sodée C_2 , par l'intermédiaire du tube de cristal b (diamètre intérieur, 4^{mm}), renflé en f , qui part de la tubulure supérieure de K_1 à la base du bouchon de caoutchouc et aboutit au joint de caoutchouc sous mercure P_3 ; γ . avec le flacon K_2 (500cm^3), par le tube capillaire c , qui, soudé au tube b , immédiatement au-dessus de la tubulure supérieure de K_1 , traverse le joint sous mercure P_4 et se termine à la tubulure inférieure du flacon K_2 , munie simplement d'un bouchon de caoutchouc; δ . enfin, avec le flacon K_3 (capacité, 1^l) au moyen du tube capillaire d (longueur, 85cm ; diamètre intérieur, 2^{mm}) issu de la tubulure inférieure de K_1 et se prolongeant, à partir du joint de mercure P_5 , situé sur le sol, par un tube de caoutchouc à vide (longueur, $1^{\text{m}}, 50$) jusqu'à la tubulure inférieure du flacon K_3 . Le tube d traverse la tubulure inférieure de K_1 (grâce à une soudure intérieure) et se recourbe vers le haut de manière que son extrémité supérieure affleure à 1^{cm} au-dessus du niveau de cette tubulure.

Les flacons K_2 et K_3 communiquent avec l'air libre par leurs tubulures supérieures. Les flacons K_1 et K_2 sont rendus solidaires de la table en lave sur laquelle ils sont

placés, au moyen de plâtre coulé autour de leur base. La fixité des joints de caoutchouc sous mercure P_2 , P_4 , P_5 , et de diverses autres parties de l'appareil, a été obtenue de la même manière.

Le flacon K_3 contient environ 700cm^3 de mercure. Pendant une opération, le flacon K_1 contient 200cm^3 de lessive concentrée de potasse, au-dessus d'une couche de mercure qui s'élève au delà de l'orifice supérieur du tube d , mais qui n'atteint pas la base du tube a (qui débouche ainsi dans la solution de potasse), et les tubes c et d sont remplis de mercure. Le flacon K_2 sert à l'introduction et à l'extraction de la potasse du flacon K_1 ; son mode de fonctionnement sera décrit ci-dessous.

A la suite du joint de caoutchouc sous mercure que serre la pince P_3 , se trouve le tube de cristal C_2 (longueur, 40cm ; diamètre 20mm) rempli de chaux sodée granulée. Ce tube aboutit au robinet à trois voies normales R_3 , qui clôt le circuit. Le robinet R_3 communique, par son tube supérieur avec le volumétre V_1 , par son tube inférieur avec la trompe à mercure T et par son tube horizontal avec le tube à chaux sodée C_2 .

Sur la figure 2, on voit, près du robinet R_3 , un petit tube latéral t'' ; cet appendice permet la communication avec l'extérieur d'une partie quelconque de l'appareil, lorsqu'une réparation l'exige (soudures):

2° *Fonctionnement de l'appareil. Marche d'une expérience.*

Pour décrire le fonctionnement de l'appareil, nous exposerons la marche d'une opération, c'est-à-dire que nous suivrons le grisou depuis son extraction de la bouteille F jusqu'à la mesure du résidu azoté. Toutefois nous devons, auparavant, faire connaître quelle préparation l'appareil doit subir avant chaque expérience.

a. Préparation de l'appareil. — L'appareil une fois

construit, sa mise en état consiste : 1° à le purger *entièrement* d'air; 2° à introduire la solution de potasse dans le flacon K_1 .

Le flacon G_1 étant isolé de la bouteille F et de la jauge V_1 (c'est-à-dire les tubes de caoutchouc en relation avec le robinet R_1 étant libres), on chasse l'air que peuvent contenir G_1 et V_1 en y amenant plusieurs fois le mercure, au moyen des flacons G_2 ou V_2 , et en manœuvrant convenablement les robinets R_1 ou R_2 . Finalement, on remplit complètement de mercure le flacon G_1 et la jauge V_1 , qu'on isole ensuite en disposant à cet effet les robinets R_1 et R_2 . On réunit le robinet R_1 , d'une part, au tube t' de la bouteille F, et, d'autre part, au tube gauche de R_2 , qui aboutit dans la cuvette à mercure H. Puis on élimine l'air contenu dans les divers tubes qui vont de la pince P_1 (bouteille F) au robinet R_3 de l'appareil à azote. A cet effet, le robinet R_4 étant fermé et le robinet R_3 étant disposé de manière à mettre en relation la trompe T et le système de tubes du trajet R_3P_1 (le tube t'' est scellé), on fait fonctionner la trompe à mercure. Lorsque la pression est descendue aux manomètres m_1 et m_2 , vers 1^{cm} de mercure, on admet un peu de grisou dans les tubes, en desserrant légèrement la pince P_1 , puis on raréfie à nouveau. On recommence plusieurs fois cette manœuvre, puis on ferme R_2 (1). La trompe à mercure continuant à fonctionner, l'espace R_3R_2 se vide complètement; on ferme alors R_3 . Quant à l'espace $P_1R_1R_2$, on y maintient du grisou sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, en desserrant momentanément la pince P_1 .

Pour éliminer toute trace de gaz contenu dans l'appareil à azote proprement dit, on remplit de mercure le

(1) Pratiquement, cette phase de la préparation est accélérée par l'emploi d'une trompe à eau (reliée au tube t''), suivant un mode opératoire facile à reconstituer et que nous jugeons inutile de décrire.

flacon K_1 (comme pour G_1), à l'aide du flacon K_3 , on chauffe le tube à oxyde de cuivre (production d'anhydride carbonique et vapeur d'eau par combustion des poussières organiques et dégagement des gaz occlus), on ouvre les robinets R_3 (disposé de manière à mettre en relation le tube C_2 et la trompe T) et R_4 (les trois voies en communication) et l'on fait fonctionner la trompe à mercure T .

Pendant cette opération, les pinces P_2 et P_3 sont desserrées et la pince P_4 reste fermée; la pince P_5 a été resserrée après qu'on a rempli de mercure le flacon K_1 , en soulevant le flacon K_3 .

Après quelques heures, le vide est complet dans l'appareil, on arrête la trompe à mercure et l'on ferme les robinets (R_3 , R_4) et les pinces (P_2 , P_3).

On procède ensuite à l'introduction de la lessive de potasse dans le flacon K_1 . Cette lessive est simplement obtenue par dissolution de potasse pure en plaques dans l'eau distillée; on la filtre et on la fait bouillir immédiatement avant de l'employer. Son introduction dans le flacon K_1 s'effectue à l'aide des flacons auxiliaires K_2 et K_3 , de la manière suivante : *a.* on verse environ 300^{cm³} de la solution de potasse dans le flacon K_2 ; *b.* on fait écouler le mercure du flacon K_1 dans le flacon K_3 , en laissant ce dernier sur le sol et en desserrant la pince P_5 jusqu'à ce que le volume vide en K_1 soit environ de 300^{cm³}; *c.* en desserrant alors lentement la pince P_4 , la pression atmosphérique qui s'exerce en K_2 chasse, à travers le tube *c*, le mercure et la potasse de ce flacon. Quand 200^{cm³} de potasse sont passés dans le flacon K_1 , on verse, dans le flacon K_2 , du mercure, qui s'écoule également vers K_1 , et l'on resserre la pince P_4 dès que le tube *c* est rempli de mercure.

La solution de potasse est introduite dans le flacon K_1 aussi chaude que possible; malgré cela elle dégage encore quelques bulles gazeuses. Pour les éliminer, on les accu-

mule dans le tube b , en amenant dans le flacon K_1 le mercure de K_3 de manière que la potasse remplisse le tube b jusqu'au-dessus du renflement f , et l'on desserre à plusieurs reprises la pince P_3 , pendant que la trompe T fonctionne (le robinet R_3 est ouvert de manière que C_2 et T communiquent).

Enfin, on amène le niveau du mercure (niveau inférieur de la solution de potasse) dans le flacon K_1 immédiatement au-dessous de l'orifice du tube a , et l'on desserre les pinces P_2 et P_3 . L'appareil à azote est alors prêt à recevoir le grisou.

b. Marche d'une expérience. — L'expérience proprement dite comprend les opérations suivantes : 1° vérification de l'absence d'air dans le grisou ; 2° mesure du volume du gaz ; 3° élimination des gaz carbonés par circulation du grisou dans l'appareil à azote ; 4° extraction et mesure du résidu azoté.

1° *Vérification de l'absence d'air dans le grisou.* — Chacun des échantillons de grisou (environ 500^{cm}³), successivement mesurés dans le volumétre, puis envoyés dans l'appareil à azote, a été soumis à un essai préalable, destiné à vérifier l'absence de l'air par l'absence d'oxygène. Cet essai porte sur le gaz déjà admis dans la jauge V_1 du volumétre.

On remplit de grisou la jauge V_1 , en y refoulant le gaz aspiré de la bouteille F par le flacon G_1 . Pour cela, le flacon G_2 étant abaissé, on ouvre R_1 et l'on desserre P_1 . Quand G_1 est plein de grisou (sous une pression d'autant plus faible que la bouteille F est plus voisine de l'épuisement), on resserre P_1 , on élève G_2 , et l'on ouvre R_2 , de manière que G_1 et V_1 communiquent, le réservoir V_2 étant abaissé ; le grisou passe alors de G_1 en V_1 . On renouvelle cette série de manœuvres jusqu'à ce que la

jauge V_1 soit remplie de grisou sous une pression voisine de la pression atmosphérique. On sépare ensuite, momentanément, les tubes de verre et de caoutchouc qui se réunissent dans la cuvette à mercure H, et l'on refoule dans une petite cloche graduée remplie de mercure environ 15 cm^3 du grisou contenu dans la jauge V_1 . On agite ce gaz avec un peu de pyrogallate de potassium (1 cm^3 de lessive concentrée de potasse exempte d'air et un petit fragment de pyrogallol fondu, introduits dans la cloche, sur la cuve à mercure), et l'on compare la teinte du liquide avec la teinte « zéro » (voir p. 13). Quand on n'observe aucune différence de coloration, ce qui est le cas général, on conclut à l'absence de l'oxygène et, par suite, de l'air. Tout échantillon de grisou où nous pouvions déceler la plus légère contamination par l'air était considéré comme inutilisable pour le dosage de l'azote et l'étude ultérieure des gaz rares, et il était rejeté.

2° *Mesure du volume du grisou.* — L'échantillon de grisou contenu dans la jauge V_1 du volumétre et dont on a vérifié l'absolue pureté est alors mesuré. Pour effectuer cette mesure, le robinet R_2 étant fermé, on élève ou l'on abaisse le réservoir V_2 le long de sa glissière de manière que le volume du gaz dans la jauge V_1 soit voisin de 500 cm^3 . On note alors le volume, la température et la pression du gaz. Le volume est lu directement sur la jauge V_1 , qui est graduée (divisée en dixièmes de centimètre cube au voisinage de 500 cm^3). La température est repérée par les deux thermomètres placés à la base et au sommet du manchon qui entoure V_1 , manchon dans lequel passe continuellement un courant d'eau froide. Quant à la pression, elle est égale à la différence de hauteur des niveaux du mercure dans la jauge V_1 et dans le tube barométrique M. Pour la déterminer, on lit la position du plan de contact du ménisque de mercure

dans M (sur ce tube est gravée une division millimétrique) et l'on cherche la trace, sur ce tube, du plan horizontal défini par le plan de contact du ménisque de mercure de V_1 au moyen d'une courbe spécialement construite à cet effet (¹).

3° *Élimination des composants carbonés du grisou.* — Après avoir mesuré le volume du grisou, on fait directement passer ce gaz de la jauge V_1 dans l'appareil à azote.

On ouvre R_2 et R_3 de manière que ces robinets mettent seulement en relation la jauge V_1 , la trompe TB et la cloche A sous laquelle on engage l'extrémité inférieure du tube-chute B. En élevant lentement le réservoir V_2 , le grisou se trouve comprimé légèrement en V_1 , puis chassé, à travers le tube e , le robinet R_3 et la trompe TB, dans la cloche A. Quant cette dernière est pleine de gaz, on ouvre délicatement le robinet R_4 , de manière que le gaz arrive lentement dans le tube à chaux sodée C_1 , puis dans le tube à oxyde de cuivre D chauffé au rouge. La combustion du méthane s'effectue en produisant un volume double de vapeur d'eau et un volume égal d'anhy-

(¹) Pour construire cette courbe, on établit une pression identique (vide complet ou pression atmosphérique) dans la jauge V_1 et dans le tube M; puis on note, sur le tube M, les positions du plan de contact du ménisque de la colonne de mercure de ce tube, quand le plan de contact de la colonne mercurielle de la jauge V_1 occupe diverses positions arbitraires repérées sur V_1 . En portant en abscisses les volumes lus sur V_1 et en ordonnées les hauteurs de mercure lues sur M, on obtient la courbe de correspondance des deux graduations gravées sur V_1 et sur M (courbe composée de trois lignes droites correspondant aux trois parties de la jauge V_1). Cette courbe (ou la formule qui la traduit) permet de déterminer immédiatement par quelle division de M passe le plan horizontal mené par une division quelconque de V_1 . La pression du gaz contenu en V_1 égale alors la différence des hauteurs lues sur le tube M, des niveaux de mercure en V_1 et en M; on l'obtient rapidement et très aisément, au moins à $\frac{1}{1000}$ près.

drille carbonique. La vapeur d'eau se condense, tandis que l'anhydride carbonique est rapidement absorbé, en arrivant au contact de la potasse du flacon K_1 , après qu'on a desserré un peu la pince P_2 ; il se produit donc un vide partiel dans le tube à oxyde de cuivre, déterminant un appel du grisou contenu dans la cloche A. A mesure que A se vide, on y admet une nouvelle fraction de grisou, en continuant à élever le flacon V_2 ; le gaz, aspiré par le tube à oxyde de cuivre, brûle et disparaît, ses produits de combustion étant fixés par la potasse, et ainsi de suite. Quand tout le gaz contenu en V_1 a ainsi passé, par fractions successives, dans l'appareil à azote, on tourne le robinet R_3 de manière à mettre en communication le tube C_2 et la trompe T, on desserre la pince P_3 et l'on fait fonctionner la trompe à mercure. Le gaz de l'appareil à azote circule alors d'une manière continue à travers les divers réactifs, et les gaz combustibles s'éliminent de plus en plus complètement. On suit la marche de l'opération d'après la diminution de la pression; le niveau du mercure s'élève progressivement en A, et le manomètre m_2 marque bientôt une pression de 10^{cm} à 15^{cm} .

On mesure en V_1 une nouvelle fraction de grisou de 500^{cm^3} , puis on l'introduit dans l'appareil à azote, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on ait utilisé tout le gaz (environ 6^l) contenu dans le flacon F. Lorsque celui-ci est presque vide, on ferme le robinet R_1 , on sépare le flacon F en t' , on le remplace par un nouveau flacon plein de grisou, et l'on renouvelle la longue série des manipulations que nous venons de décrire (¹).

(¹) Après la dernière introduction de grisou dans l'appareil à azote, on fermait le robinet R_2 et l'on faisait passer dans la cloche A, au moyen de la trompe à mercure, le gaz des tubes compris entre les robinets R_2 et R_3 .

Après avoir introduit dans l'appareil à azote tout le grisou que pouvait brûler l'oxyde de cuivre contenu dans le tube D (ce tube, contenant 250^g d'oxyde de cuivre, ne permettait de brûler, dans la pratique, que 10^l à 15^l de grisou) (1), on laissait circuler les gaz pendant plusieurs heures, de manière à éliminer le méthane le plus complètement possible. Lorsque le manomètre m_2 (ou la cloche manométrique A) montrait que la pression ne diminuait plus, on procédait à l'extraction du résidu azoté.

4° *Extraction du résidu azoté.* — Lorsque le résidu azoté était abondant (plus de 100^{cm}³), on commençait l'extraction au moyen du volumétre $V_1 V_2$, qui fonctionnait alors comme pompe, puis on l'achevait avec la trompe à mercure TB; au cas contraire, tout le résidu azoté était extrait à la trompe et recueilli dans une série de cloches graduées.

Avant de commencer l'extraction, le robinet R_4 étant ouvert de manière que les trois voies communiquent, on chasse d'abord tout le gaz contenu dans le flacon à potasse K_1 . A cet effet on élève le flacon à mercure K_3 , et l'on desserre la pince P_5 . Le niveau du mercure monte en K_1 et le gaz est chassé dans le reste de l'appareil. Quand le niveau de la potasse s'élève dans le tube b , au-dessus du renflement f , on serre fortement la pince P_3 (le gaz emprisonné dans la partie supérieure de b sera libéré à la fin de l'extraction). Au cours de cette opération, le

(1) Étant donnée la faible teneur en azote des grisous que nous avons étudiés, la quantité relativement grande d'azote brut que l'étude ultérieure des gaz rares exigeait (environ 300^{cm}³) et la longueur des opérations relatives à l'isolement du résidu azoté, nous abrégions généralement ces dernières en omettant la mesure du volume du grisou. Le grisou n'était mesuré, comme il est dit ci-dessus, que dans les opérations dites de « dosage de l'azote » et qui ne portaient alors que sur 3^l à 6^l de grisou brut.

mercure envahit le tube a ; quand son niveau dépasse un peu la pince P_2 , on serre fortement cette dernière, on a isolé ainsi complètement le flacon à potasse K_1 , ce qui évitera, à la fin de l'extraction, les inconvénients de la tension de vapeur de l'eau. La vapeur d'eau qui existe dans l'appareil est rapidement absorbée par la chaux sodée des tubes C_1 et C_2 .

α . *Extraction à la pompe.* — On ouvre les robinets R_2 et R_3 de manière à mettre V_1 en relation avec l'appareil à azote, et l'on abaisse le flacon V_2 ; le gaz de l'appareil à azote pénètre ainsi en V_1 . En tournant de droite à gauche le robinet R_2 et en relevant V_2 , on refoule ensuite le gaz aspiré en V_1 dans un petit flacon (ou une cloche graduée), plein de mercure et retourné, dans la cuvette à mercure H , sur l'extrémité recourbée du tube issu à gauche de R_2 . Après trois ou quatre coups de pompe, il n'y a plus d'avantage à extraire le résidu azoté de cette manière, et l'on continue l'extraction au moyen de la trompe à mercure.

β . *Extraction à la trompe.* — On ferme le robinet R_2 , on dégage du bas de la cloche A l'extrémité inférieure du tube-chute B , et on la coiffe d'une cloche graduée de 25 cm^3 (divisée en dixièmes de centimètre cube) remplie de mercure et retournée dans la cuvette H' . Le fonctionnement de la trompe T raréfie le gaz dans l'appareil à azote et l'accumule dans la cloche graduée. Quand celle-ci est remplie, on la remplace par une autre, et ainsi de suite. La pression dans l'appareil à azote s'abaisse bientôt à quelques millimètres, on desserre alors momentanément la pince P_3 , qui livre passage au gaz situé au-dessus de la potasse dans le tube b , et l'on continue l'extraction. On

laisse fonctionner la trompe à mercure aussi longtemps qu'on peut recueillir du gaz (1).

3° Détermination des proportions d'azote dans le grisou.

Le résidu azoté obtenu à la fin de l'opération précédente n'est pas, en général, uniquement constitué par l'*azote brut* (azote + gaz rares) du grisou; il contient encore une faible proportion (1 à 5 pour 100) de méthane qui a échappé à la combustion, soit à cause de sa haute dilution et de l'épuisement de l'oxyde de cuivre, soit parce que la circulation des gaz n'a pas duré assez longtemps (2). Pour déterminer l'azote, il faut donc non seulement mesurer le volume du résidu azoté, mais encore connaître le méthane qui y subsiste encore. Cette dernière donnée nous est fournie par une combustion eudiométrique.

La mesure du volume s'effectue dans le volumétre $V_1 V_2$. On introduit en V_1 , par aspiration, les différentes fractions de résidu azoté qu'on a recueillies précédemment. Le mélange gazeux prend une composition homogène, et l'on mesure son volume, comme pour le grisou brut (*voir plus haut*). On prélève ensuite une petite portion du gaz (10^{cm^3} à 15^{cm^3}) dans une cloche graduée, on y ajoute un volume connu d'oxygène pur, et l'on introduit

(1) Lorsque la chaux sodée des tubes C_1 et C_2 a absorbé beaucoup de vapeur d'eau, cette dernière se dégage sous très basse pression, et, bien qu'on ne puisse plus extraire la moindre bulle de gaz, les manomètres n'indiquent cependant pas, en fin d'extraction, une pression nulle.

(2) Les manipulations nécessitées par l'isolement rigoureux du résidu azoté sont non seulement délicates et longues, mais encore pénibles, par suite de la complexité de l'appareil et de l'attention soutenue que sa conduite exige. Nous ne pouvions, le plus souvent, brûler, dans une journée, plus de 10' de grisou, de sorte que la circulation ne durait qu'une heure ou deux, afin de rendre possible l'extraction complète du résidu azoté avant la cessation du travail, chaque soir.

ce mélange gazeux dans un petit eudiomètre, où l'on fait éclater une série d'étincelles électriques.

Les traces d'hydrocarbures présentes se combinent à l'oxygène, et, après absorption de l'anhydride carbonique et de l'oxygène en excès par la potasse et le pyrogallol, on mesure, dans une cloche graduée, disposée sur la cuve à mercure, l'azote brut qui reste.

On répète, sur de nouveaux échantillons de résidu azoté, cette combustion eudiométrique, et l'on utilise la moyenne des résultats pour calculer le volume de méthane que contient encore le résidu azoté du grisou. On retranche ce volume (toujours faible) du volume total du résidu azoté, et l'on rapporte le nombre obtenu, et ramené à ce qu'il serait si la température était 0° et la pression 760^{mm} , au volume de grisou brut réduit également, par calcul, à la température et à la pression normales. On obtient ainsi les proportions de l'*azote brut* (azote + gaz rares) dans le grisou.

B. — ÉTUDE DES GAZ RARES DU GRISOU.

La séparation du mélange global des gaz rares s'effectue sur le résidu azoté total, obtenu après élimination aussi complète que possible des gaz carbonés du grisou.

On mélange les divers résidus azotés fournis par les opérations analogues à celle décrite précédemment, on mesure leur volume et, connaissant les proportions de gaz combustibles qu'ils contiennent encore, on calcule à quel volume d'azote brut (azote + gaz rares) ils correspondent.

On introduit ensuite le résidu azoté total (en général de l'ordre de 300^{cm^3}) dans un appareil spécial où les gaz courants (azote et gaz combustibles) sont absorbés et duquel on extrait le mélange global des gaz rares contenus dans le grisou.

Pour la détermination des gaz rares, le résidu azoté du grisou est *identiquement* traité, à partir du moment où il est obtenu, comme un gaz de source thermique.

Ayant exposé en détails, dans un Mémoire spécial, la technique de cette étude ⁽¹⁾, nous nous bornerons ici à en rappeler le principe et les opérations essentielles.

*1° Isolement et dosage du mélange global des gaz rares.
Caractérisation de l'argon et de l'hélium.*

Après avoir été mesuré, le résidu azoté du grisou étudié est introduit dans l'appareil à gaz rares. Voici une description succincte de cet appareil et de la marche des opérations.

1° Un tube barométrique, par l'extrémité inférieure duquel on introduit le gaz dans l'appareil vide d'air, fait partie d'un circuit fermé, qui comprend, en outre, une série de tubes contenant : du calcium métallique, qui fixera au rouge l'azote et l'oxygène (au début, nous employions le mélange chaux-magnésium de Maquenne; divers auteurs ont utilisé aussi le lithium, qui, comme l'ont montré Ouvrard, puis Guntz, absorbe très aisément l'azote); de l'oxyde de cuivre qui, chauffé au rouge, brûlera les gaz combustibles encore présents; de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique, qui absorberont le gaz carbonique et la vapeur d'eau; et une trompe à mercure, dont l'extrémité inférieure débouche sous la cloche barométrique, de telle sorte que la simple chute du mercure assure une circulation du gaz continue. On suit les progrès de l'absorption à l'aide d'un manomètre. Lorsqu'elle est terminée, le mélange résiduel se trouve constitué par l'ensemble des gaz rares. On en mesure le volume, et on l'étudie au spectroscopie dans un tube de Plucker.

2° Nous pratiquons couramment cet examen soit avec

(1) *Journal de Chimie-Physique*, t. XI, n° 1, février 1913, p. 81-115.

décharge directe, soit avec décharge oscillante (emploi d'un condensateur et d'un interrupteur à air-break). Comme spectroscope, nous utilisons un appareil à vision directe que construit M. Jobin. L'observation spectroscopique a souvent été contrôlée par la photographie du violet et de l'ultraviolet, suivant une technique à laquelle l'un de nous fut initié dans le laboratoire de M. Deslandres, à l'Observatoire de Meudon.

Par l'identification des principales lignes, on caractérise ainsi aisément, dans le mélange global des gaz rares extraits des grisous, de l'argon et de l'hélium.

2° Fractionnement des gaz rares.

a. Dosage de l'argon et de l'hélium; caractérisation du néon. — Les trois autres gaz (néon, krypton, xénon) étant toujours moins abondants, leur spectre se trouve dissimulé dans le mélange, et, pour les caractériser avec certitude, le fractionnement est indispensable.

L'idée qui vient tout d'abord à l'esprit est de fractionner par distillation, en profitant des écarts entre les points d'ébullition, ceux-ci s'élevant à mesure que croît le poids atomique, comme on le voit dans le Tableau ci-dessus (*Ann. de Chim.*, 9^e série, t. IV, septembre-octobre 1915, p. 140).

C'est en mettant en œuvre cette méthode que W. Ramsay et M. Travers, en 1898, découvrirent successivement le krypton, le néon et le xénon dans l'air. Georges Claude l'a appliquée avec succès, depuis, à la séparation en grand des gaz rares de l'atmosphère. Mais il est évident que le procédé n'est praticable qu'à la condition d'opérer sur de très grosses masses. Aussi, dans l'espèce, ne pouvions-nous songer à l'utiliser.

La diffusion du mélange des gaz à travers des parois poreuses, exécutée méthodiquement, eût peut-être conduit, mais sans doute péniblement, à des résultats satisfaisants.

Nous nous disposions à tenter autrefois des essais par ce procédé, lorsque parurent les beaux travaux de J. Dewar « sur l'occlusion des gaz par le charbon de bois aux basses températures ».

Les gaz rares se rangent nettement, au point de vue de leur absorbabilité par le charbon, dans l'ordre inverse de leur volatilité. Nous inspirant des résultats de l'éminent physicien anglais, voici le principe de la méthode que nous avons instituée :

L'appareil est analogue au précédent, avec lequel il peut même posséder deux parties communes : le tube barométrique et la trompe à mercure. L'unique réactif absorbant est ici le charbon à noix de coco. Si l'on traite le mélange global des gaz rares par une dose convenable de charbon refroidi à la température de l'air liquide, l'argon, le krypton et le xénon (les trois *gaz lourds*, les deux derniers étant toujours en proportions négligeables devant celles de l'argon) se fixent sur le charbon, tandis que le néon et l'hélium (*gaz légers*, le néon étant le plus souvent en proportion négligeable devant l'hélium) restent libres. Dans les *gaz légers*, outre l'hélium, on caractérise facilement le néon par ses principales raies spectrales.

b. Caractérisation et dosage du krypton et du xénon. — On fait circuler le mélange des gaz lourds sur du charbon refroidi à -23° (chlorure de méthyle bouillant), et l'on examine au spectroscopie, dans un tube de Plucker, la fraction du gaz fixée par le charbon, fraction beaucoup plus riche en krypton et xénon que celle restée libre. On reconnaît aisément les deux gaz à leurs raies caractéristiques.

Nous avons réussi à faire de ce procédé une méthode de dosage. En principe, on met à profit l'augmentation d'intensité, très nette, que subissent les raies jaune $5871,12$ du krypton et bleu indigo $4671,42$ du xénon

lorsque la proportion de ces gaz croît dans le mélange argon-krypton-xénon, et l'on compare les intensités à celles qu'on observe avec des mélanges d'argon, de krypton et de xénon de composition connue.

2. — Étude de la radioactivité des grisous et des houilles.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, cette étude est le complément logique de notre travail sur les gaz rares des grisous. Étant donné l'objet principal de nos recherches, seul l'ordre de grandeur des résultats relatifs à la radioactivité nous importait. Nous nous sommes donc bornés à une étude sommaire, c'est-à-dire à la recherche de l'émanation du radium dans les grisous, et à la détermination du radium et du thorium dans des échantillons de houille prélevés au voisinage de leurs points d'émergence ⁽¹⁾.

A. — RECHERCHE DE L'ÉMANATION DU RADIUM DANS LES GRISOUS.

Le plus tôt possible après son prélèvement, dont l'époque nous était d'ailleurs connue, le grisou était étudié par la méthode électroscopique, en vue de déceler la présence possible de l'émanation du radium et de la doser. A cet effet on introduisait un volume mesuré

⁽¹⁾ Nous ne sommes d'ailleurs pas actuellement outillés pour la recherche des émanations à destruction rapide (tandis que l'émanation du radium se détruit de moitié en 3,85 jours, l'émanation du thorium se détruit de moitié en 54 secondes et celle de l'actinium de moitié en 4 secondes); et, au surplus, on sait, d'une part, que la radioactivité des gaz souterrains est due surtout à l'émanation du radium, et, d'autre part, que le radium et le thorium (accompagnés des membres de leurs familles) sont, pratiquement, les seuls éléments radioactifs des matériaux solides de l'écorce terrestre.

(1^a à 2^a) de grisou dans le cylindre de l'appareil de Chéneveau et Laborde (¹), et l'on mesurait la vitesse de chute de la feuille pendant les quelques heures qui suivaient. Dans les conditions de nos expériences, la quantité minima d'émanation du radium que nous pouvions déceler est de l'ordre de grandeur de $2 \cdot 10^{-11}$ curie (soit $\frac{2}{100}$ de millimicrocurie par litre de grisou).

B. — ÉTUDE DE LA RADIOACTIVITÉ DES HOUILLES.

A l'époque où nous achevions nos expériences sur les gaz rares des grisous, aucun dosage d'éléments radioactifs dans les houilles n'avait encore été publié. A cause de l'importance fondamentale de cette donnée pour l'interprétation de nos résultats relatifs aux gaz rares, nous avons entrepris la recherche et le dosage du radium et du thorium dans les houilles avoisinant les soufflards ou les trous de sondes d'où provenaient les grisous par nous étudiés.

Pour doser le radium et le thorium dans la houille,

(¹) La méthode de détermination de l'émanation du radium au moyen de cet appareil a été décrite par nous en détail (*Annales des Mines*, livraison de mai 1909). Nous devons seulement observer que Chéneveau et Laborde ont étalonné à nouveau leur appareil, en employant cette fois du bromure de radium plus pur que celui qu'ils avaient eu précédemment entre les mains, et que, de ce fait, la constante n'est plus 0,34, mais 0,30; de sorte que la quantité x d'émanation contenue dans le volume de gaz introduit est donnée par l'expression $x = 0,30 \frac{v}{V}$ [v est la vitesse de chute de la feuille après 3 heures et V la vitesse de chute, après le même temps, quand le cylindre renferme 0,30 milligramme-minute, soit

$$73,4 \times 0,30 = 22,02$$

millimicrocuries d'émanation du radium (le curie et ses divisions ont été définis plus haut : voir *Ann. de Chim.*, 9^e série, t. IV, septembre-octobre 1915, p. 147.

nous nous sommes adressés aux méthodes courantes basées sur les propriétés des émanations du radium et du thorium.

Nous avons d'abord isolé, puis réduit en solution les constituants minéraux de la houille. Puis, cette très longue opération effectuée, nous avons mesuré l'émanation du radium accumulée dans la solution après que celle-ci a été conservée en vase clos pendant un temps défini. Et nous avons déduit de cette mesure la teneur en radium de la houille (1). Enfin, à la solution privée d'émanation du radium, nous avons appliqué la méthode de J. Joly pour le dosage du thorium au moyen du courant d'émanation.

Prise d'essai de l'échantillon de houille. — Mettant à nouveau à contribution l'obligeance des diverses personnes qui nous avaient aimablement procuré le grisou, nous les avons priées de nous envoyer, pour chaque cas, un échantillon de 10^{kg} environ de houille prélevé le plus près possible du point d'émergence du grisou.

Isolement et mise en solution des cendres de la houille. — Un poids connu (200^g à 2000^g) de houille brute est d'abord brûlé dans un four à réverbère, puis dans un four à moufle porté au rouge vif. On chauffe dans

(1) Cette méthode de dosage du radium fut d'abord mise en œuvre par R.-J. Strutt (*Proc. Roy. Soc.*, A. t. LXXIII, 1904, p. 191; t. LXXVII, 1906, p. 472, etc.); elle a été appliquée, avec de légères variantes, par la plupart des auteurs (Strutt, Eve, Mac Intosh, Boltwood, Joly, Farr et Florance, Fletcher, Buchner, etc.), qui ont étudié la distribution du radium dans les roches et les minéraux de l'écorce terrestre.

Récemment, J. Joly a institué une méthode de dosage du radium où l'émanation est libérée par fusion directe de la roche, et qui est à la fois beaucoup plus commode, plus rapide et plus exacte que la précédente (J. Joly, *Phil. Mag.*, juillet 1911, p. 134).

le four à moufle le résidu minéral laissé par la combustion de la houille, en remuant constamment jusqu'à ce qu'on ne voie plus aucune particule de charbon devenir incandescente à la surface de la poudre. Après refroidissement, ces cendres, qui présentent, suivant les cas, une coloration blanche, grise ou légèrement brunâtre, sont pesées⁽¹⁾, et l'on en prélève un poids connu (30^g à 90^g) qu'on amène en solution par les moyens de l'analyse chimique.

Cette mise en solution a été pour nous une opération très longue et très fastidieuse, à cause de la difficulté d'attaquer les cendres de houille par les réactifs chimiques ordinaires et des moyens précaires dont nous disposions.

Nous avons appliqué aux cendres la méthode ordinaire utilisée pour l'attaque des silicates insolubles. En général, nous commençons le traitement par l'action de l'acide chlorhydrique, puis de l'eau régale à l'ébullition. Après filtration, nous obtenions une liqueur acide et un résidu insoluble. Ce résidu, toujours abondant, était ensuite fondu avec le mélange des carbonates alcalins (parties égales de CO_3K^2 et CO_3Na^2) dans une capsule de platine chauffée au chalumeau à gaz. Après fusion, on reprenait la masse par l'eau bouillante, puis on filtrait. On obtenait une liqueur alcaline et un résidu solide. Ce dernier, traité par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, fournissait une liqueur qu'on ajoutait à la première liqueur acide obtenue et un résidu insoluble. On attaquait de nouveau le résidu insoluble par les carbonates alcalins, et l'on continuait comme précédemment. Il suffisait, le plus souvent, de répéter cette opération quatre ou cinq

(¹) C'est le résidu incombustible ainsi obtenu que nous appelons *cendres*; pour nos calculs, nous ne lui avons fait subir aucune des corrections qui pourraient tenir compte des réactions chimiques intervenues au cours de la combustion de la houille.

fois pour n'avoir plus de résidu insoluble. Tout l'échantillon de cendres se trouve alors réduit en une solution comprenant, d'une part, des liqueurs acides et, d'autre part, des liqueurs alcalines.

1° Dosage du radium.

Théoriquement, les liqueurs acides précédentes doivent, d'après les caractères chimiques du radium, contenir tout le radium des cendres employées. Nous les avons seules utilisées pour le dosage du radium ⁽¹⁾.

A cet effet ces liqueurs acides sont soumises à une longue ébullition, ayant pour but d'éliminer la majeure partie des acides libres, de réduire le volume à 2^l environ, et de chasser l'émanation du radium. La solution est ensuite transvasée dans un ballon de 2^l muni d'un bouchon de caoutchouc que traversent deux tubes de verre. L'un de ces tubes est gros et court, l'autre est plus étroit, et son extrémité inférieure plonge de quelques centimètres dans la solution. Ces tubes portent des bouts de tube de caoutchouc épais serrés fortement dans des pinces à vis. On serre ces pinces avant que le ballon soit entièrement refroidi, et on le conserve ainsi clos (avec une légère dépression intérieure) pendant un intervalle de temps défini ⁽²⁾.

Pendant ce temps, l'émanation produite par le radium présent dans la solution s'accumule dans le ballon d'après

⁽¹⁾ Pratiquement les liqueurs alcalines entraînent une fraction du radium qui n'est pas toujours négligeable dans les déterminations exactes. Cependant nous n'en avons pas tenu compte dans nos mesures, dont l'ordre de grandeur seul suffisait pour le but que nous poursuivions.

⁽²⁾ Malgré tous nos soins, nous n'avons pu prévenir, en général, la formation d'un léger précipité qui, affirme J. Joly, introduit une cause d'erreur dans les dosages de radium.

la loi bien connue ⁽¹⁾, et il suffit d'en déterminer la quantité pour déduire immédiatement de cette mesure la masse de radium à laquelle elle correspond.

Après accumulation pendant une période de temps convenable (une à deux semaines au plus), l'émanation était extraite par ébullition et dosée au moyen de l'électroscope de Chéneveau et Laborde ⁽²⁾.

⁽¹⁾ La loi d'accumulation de l'émanation en présence du radium qui l'engendre est exprimée par la formule

$$q = \frac{\eta}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}),$$

où q est la quantité d'émanation présente au temps t , en supposant nulle cette quantité au début, c'est-à-dire quand on a $t = 0$, et où λ désigne la constante radioactive de l'émanation et η la quantité d'émanation produite pendant l'unité de temps. M. Kolowrat a publié (*Le Radium*, t. VI, juillet 1909, ou t. X, décembre 1913) des Tables de calculs qui contiennent les valeurs de la fonction exponentielle $\frac{1}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$ pour t exprimé en heures ($\lambda = 0.0075$); nous avons utilisé ces Tables, très commodes, pour nos calculs.

⁽²⁾ Le dispositif et les détails d'expérience ont été déjà donnés (*Annales des Mines*, livraison de mai 1909).

Nous indiquerons ici, en montrant comment on l'établit, la formule que nous appliquons dans nos calculs de dosage de radium.

Appelons x la quantité de radium, exprimée en grammes par gramme de la substance examinée. Une quantité Q grammes de cette substance a été privée d'émanation, puis conservée en vase clos pendant une période de temps t (en heures). Au bout de ce temps, la quantité d'émanation accumulée, soit q curies, a été mesurée au moyen de l'appareil Chéneveau et Laborde. Nous avons donc :

1° D'après la mesure

$$q = K' \frac{V}{V} \text{ curies,}$$

expression où K' est la constante de l'appareil exprimée en curies, soit $K' = 0,30 \times 73,4 \cdot 10^{-9} = 22,02 \cdot 10^{-9}$ curies (voir la note de la page 36);

2° D'après la loi d'accumulation de l'émanation en présence du radium qui la produit (et privé, au début, d'émanation)

$$q = \frac{x Q \varepsilon}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \text{ curies,}$$

Le nombre obtenu dans le dosage du radium est enfin rapporté à une partie de cendre et une partie de houille.

2° Dosage du thorium.

Nous avons essayé de nous rendre compte de la teneur en thorium de nos houilles en appliquant aux solutions des cendres la délicate méthode par laquelle M. Joly détermine le thorium contenu dans les roches et les minéraux de l'écorce terrestre (¹).

où, t étant exprimé en heures, λ désigne la constante radioactive de l'émanation ($\lambda = 0,0075 = 7,5 \cdot 10^{-3}$) et ε la quantité d'émanation, en curies, produite en 1 heure par 1^{er} de radium. On voit aisément qu'on a $\varepsilon = \lambda = 7,5 \cdot 10^{-3}$ curies par heure (en effet, 1 curie est la quantité d'émanation en équilibre avec 1^{er} de radium, c'est-à-dire la quantité obtenue en faisant, dans la formule précédente, $xQ = 1^{\text{er}}$ et $t = \infty$, ce qui conduit à $\frac{\varepsilon}{\lambda} = 1$ curie, d'où $\varepsilon = \lambda = 7,5 \cdot 10^{-3}$ curie par heure).

En égalant entre elles les deux expressions de q , il vient

$$q = \frac{K'v}{V} = \frac{xQ\varepsilon}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}).$$

Pour abréger l'écriture, posons

$$\frac{1}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) = \mu,$$

on aura

$$q = \frac{K'v}{V} = xQ\varepsilon\mu,$$

d'où l'on tire

$$x = \frac{K'v}{V \cdot Q \cdot \varepsilon \cdot \mu}.$$

Nous avons vu que $K' = 22,02 \cdot 10^{-9}$ et $\varepsilon = 7,5 \cdot 10^{-3}$; quant au facteur μ , il est lu directement sur la Table II de M. Kolowrat (*Le Radium*, t. VI, juillet 1909, ou t. X, décembre 1913); les nombres v , V , Q résultant de l'expérience. Il vient finalement

$$x = 2,94 \cdot 10^{-6} \frac{v}{V \times Q \times \mu}.$$

(¹) J. JOLY, *Phil. Mag.*, 6^e série, Vol. XVII, p. 760, et Vol. XVIII,

En principe, cette méthode consiste à entraîner dans un électroscope étalonné, au moyen d'un courant d'air de *vitesse constante*, l'émanation du thorium continuellement produite au sein d'une solution contenant du thorium. L'émanation du thorium se détruit très rapidement (de moitié en 54 secondes), mais elle est aussi très rapidement régénérée. De sorte qu'en réglant convenablement la vitesse d'extraction de l'émanation, qui est aussi sa vitesse de passage dans l'électroscope, on peut obtenir dans celui-ci un courant d'ionisation maximum et constant. Si l'on compare l'intensité de ce courant à celles fournies, dans les mêmes conditions, par des solutions titrées de thorium, on peut en déduire la quantité de thorium présente dans la solution, étant admis que, dans toutes les expériences, *le thorium se trouve à l'état d'équilibre radioactif avec tous ses termes de désintégration* ⁽¹⁾.

1909, p. 140, et J. JOLY, *Congrès international de Radiologie et d'Électricité* (1911); voir également A.-L. FLETCHER, *Phil. Mag.*, 6^e série, Vol. XXI, 1911, p. 102.

(1) La série de désintégration du thorium est très analogue à celle de l'uranium-radium, dont nous avons indiqué, plus haut, les principaux termes (voir *Ann. de Chim.*, 9^e série, t. IV, septembre-octobre 1915, p. 141, note). Toutefois, tandis que, quand il s'agit de doser le radium par la méthode de l'émanation, on n'a à tenir compte d'aucun terme intermédiaire entre le radium et son émanation, une complication s'introduit, dans le cas du thorium, du fait qu'il existe quatre intermédiaires successifs (le mésothorium I, qui se détruit de moitié en 5,5 ans; le mésothorium II, destruction de moitié en 6,2 heures; le radiothorium, destruction de moitié en 2,02 ans, et le thorium X, destruction de moitié en 3,64 jours) entre le thorium (destruction de moitié en $1,8 \cdot 10^{10}$ ans) et l'émanation du thorium (destruction de moitié en 54 secondes). Pour que la quantité d'émanation soit proportionnelle à la quantité de thorium, et puisse par conséquent servir à la mesurer, il faut que *l'équilibre radioactif* (nous rappelons qu'un élément radioactif est dit en *équilibre radioactif* vis-à-vis des termes précédents de sa série de désintégration quand, à chaque instant, la quantité de cet élément qui prend nais-

L'appareil que nous avons employé diffère peu de celui de J. Joly, nous le décrirons cependant en détail.

Description de l'appareil. — Sur un fourneau à gaz, on place le ballon A ⁽¹⁾ (*fig. 3*) qui contient, en solution légèrement *acide*, un poids connu de la substance dont il s'agit de déterminer la teneur en thorium. Ce ballon est

sance est devenue égale à celle qui se détruit) soit atteint entre le thorium et ses termes successifs jusqu'à l'émanation. Le temps exigé par l'établissement de cet état est très long; on ne saurait le trouver réalisé que dans les minéraux anciens de thorium. Les sels commerciaux de thorium présentent des états d'équilibre très variables, qui dépendent de leur âge et de la manière suivant laquelle ils ont été préparés, car les caractères chimiques des premiers descendants du thorium sont très différents les uns des autres. On admet qu'un sel de thorium pur, au sens chimique ordinaire (exempt, en général, de mésothorium et de thorium X), présente pendant 50 ans environ des variations mesurables d'activité.

A cause de la rapidité de sa destruction, l'émanation du thorium ne peut être mesurée par la même méthode que celle du radium. C'est pour la même raison que les méthodes de dosage du radium et du thorium ne peuvent être identiques, mais aussi qu'on peut, sans inconvénient, doser l'un en présence de l'autre. L'émanation du thorium ne s'accumule que pendant un temps très court, elle se met très rapidement en équilibre avec le thorium X, et pour observer ses effets radioactifs, il faut la renouveler sans cesse dans l'appareil de mesure, en l'y amenant par un courant d'air, au fur et à mesure qu'elle se produit.

L'émanation du thorium dépose sur les objets une *activité induite* de tous points analogues à celle de l'émanation du radium (*voir* p. 9, *note*). Mais, tandis que l'activité induite de l'émanation du radium se détruit de moitié en 30 minutes environ, celle de l'émanation du thorium se détruit de moitié en 11 heures environ. L'étude de l'activité induite permet de reconnaître avec certitude l'émanation si éphémère du thorium, de la différencier de celle du radium et même de la doser.

(¹) Il convient d'employer des ballons de même forme et de même volume dans toutes les expériences (étalonnage de l'appareil et dosages de thorium), afin que le volume et la hauteur du liquide, ainsi que le volume libre au-dessus de la surface de celui-ci, soient toujours les mêmes. En fait, nous nous sommes servis de ballons de 2^l semblables.

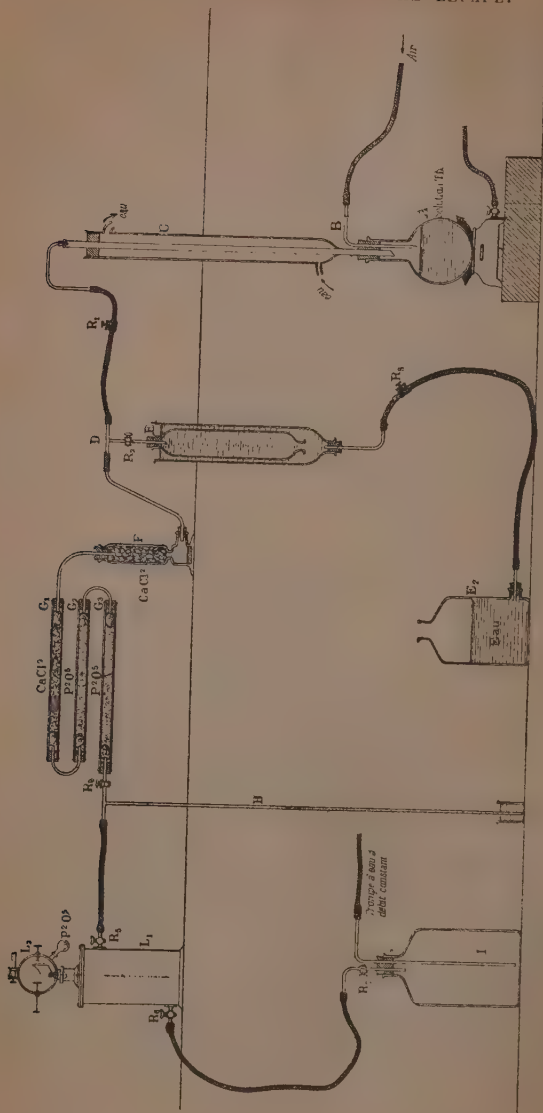


Fig. 3.

fermé par un bouchon traversé par le tube B et par le tube intérieur du réfrigérant vertical C. Le tube B plonge dans le ballon jusqu'à 2^{cm} environ au-dessus de la surface de la solution et, en dehors du ballon, il se prolonge par un tube de caoutchouc long de 80^{cm} environ (1). La partie supérieure du réfrigérant C communique avec le tube de verre en forme de T (figuré en D) par l'intermédiaire d'un tube de verre recourbé, puis d'un tube de caoutchouc épais sur lequel se trouve la pince R₁. Le tube en T (figuré en D) porte le robinet de verre R₂ et il s'adapte au système E₁E₂, qui comprend une cloche de verre graduée de 1^l E₁, plongeant dans une cuvette à eau cylindrique, étroite et à niveau variable. Cette cuvette est en relation avec le grand flacon plein d'eau E₂ par un tube de caoutchouc que serre la pince R₃. Le circuit se continue à partir du tube D par un système dessiccateur comprenant l'éprouvette à pied F et le tube G₁ remplis de morceaux de chlorure de calcium fondu, puis les tubes (longueur, 30^{cm} à 40^{cm}; diamètre intérieur, 20^{mm}) G₂ et G₃ contenant, entre des tampons épais de coton de verre, de l'anhydride phosphorique. Le tube G₃ porte à son extrémité de sortie le robinet de verre R₄, qu'un tube de caoutchouc réunit au robinet R₅ du cylindre L₁ de l'appareil de mesure de Chéneveau et Laborde. Après le robinet R₄, on rencontre un ajutage latéral qui se prolonge par le tube manométrique vertical H, haut de 1^m environ, et qui plonge dans un verre contenant de l'huile de vaseline. Par son robinet R₆, le cylindre L₁ est relié à une trompe à eau à débit constant (non figurée), par l'intermédiaire du grand flacon régulateur de pression I, qui porte le robinet de réglage R₇.

(1) Ce tube de caoutchouc a pour but de puiser l'air qui traversera l'appareil à quelque distance du fourneau à gaz; on sait en effet que les gaz issus des flammes sont toujours ionisés.

Marche d'une expérience.

L'appareil étant supposé étalonné (*voir plus bas*), une expérience de détermination du thorium dans une solution donnée comprend : 1° le réglage de la vitesse du courant d'air; 2° la mesure de la fuite spontanée de l'électroscope L_2 ; 3° la mesure de la vitesse de chute de la feuille de l'électroscope, quand le courant d'air entraîne les gaz dégagés par la solution examinée.

Réglage du courant d'air. — Il est indispensable que la vitesse du courant d'air ait une valeur convenable, toujours la même et très sensiblement *constante*, dans les expériences d'étalonnage et dans les expériences de dosage.

On la mesure en faisant usage du système $E_1 E_2$; et l'on est averti de ses variations possibles, au cours d'une expérience, par le manomètre à huile H.

Le courant d'air est déterminé dans tout l'appareil par l'aspiration de la trompe à eau, l'air étant puisé dans le laboratoire par l'extrémité du tube de caoutchouc adapté au tube B. Pour régler, *au début*, ce courant d'air, on agit sur les deux robinets de verre R_6 et R_7 , on place dans le ballon A de l'eau distillée qu'on fait bouillir, un rapide courant d'eau froide circulant dans le réfrigérant C. Puis les robinets ou pinces R_1 , R_2 , R_3 étant ouverts, et le robinet R_7 fermé, on ouvre la trompe à eau à plein débit. On ouvre ensuite légèrement R_7 , et l'on ferme un peu R_1 . Il s'établit une différence de pression de part et d'autre du robinet R_4 qui est bientôt constante et qui se trouve mesurée par la hauteur de l'huile (30^{cm} à 40^{cm}), dont on repère le niveau dans le tube H. On mesure à ce moment la vitesse du courant d'air qui détermine cette dépression. A cet effet, par le jeu de la pince R_3 et du flacon E_2 , on amène le niveau de l'eau dans la cloche

graduée E_1 à une division voisine de l'extrémité inférieure; puis on serre la pince R_3 et l'on élève E_2 au-dessus de E_1 . On ferme ensuite la pince R_1 , en même temps qu'on desserre la pince R_3 et qu'on met en marche un compte-secondes (¹). La pince R_3 livre passage à l'eau du flacon E_2 , qui monte en E_1 , tandis que l'air de cette cloche est aspiré dans l'appareil. Il faut bien observer la précaution de desserrer R_3 et de laisser l'eau s'élever en E_1 , exactement de manière que les niveaux mobiles de l'eau en E_1 et dans sa cuvette extérieure présentent constamment la même différence que lorsque ces niveaux sont au repos, c'est-à-dire quand le courant d'air passe normalement dans l'appareil, la pince R_1 étant complètement desserrée et le robinet R_2 entièrement ouvert (d'ailleurs, pendant cette opération, le niveau de l'huile en H ne doit pas varier). On laisse ainsi l'eau monter en E_1 ; lorsqu'elle atteint telle division donnée, qu'on note, on arrête le compte-secondes. Les opérations de mesure de la vitesse étant achevées, on rétablit aussitôt l'appareil dans son état normal en desserrant R_1 et abaissant E_2 .

La cloche E_1 étant graduée, il a donc passé dans l'appareil un volume d'air connu durant l'intervalle de temps évalué par le compte-secondes et avec la même vitesse que pendant une expérience. On a donc ainsi mesuré cette vitesse.

Détermination de la vitesse optima du courant d'air.

— On se rend compte aisément qu'il existe une certaine

(¹) Ces trois manœuvres doivent être simultanées. Le même opérateur peut les accomplir aisément de la manière suivante. Il serre avec le pied le tube en R_3 , desserre la pince R_3 , puis il porte une main sur la pince R_1 , l'autre main tenant le compte-secondes. Il déclanche alors ce dernier et, au même instant, il serre R_1 et soulève légèrement le pied de manière que l'eau s'élève dans la cloche E_1 avec la vitesse convenable (comme il est expliqué dans la suite du texte).

vitesse optima du courant d'air qui détermine en L_1 un courant d'ionisation maximum. Cette vitesse est fonction de la loi de production et de la loi de destruction de l'émanation du thorium, ainsi que des dimensions de l'appareil, et, en particulier, du volume du cylindre L_1 adapté à l'électroscope L_2 . Si le courant d'air est trop lent, l'émanation du thorium sera en grande partie détruite avant de parvenir au cylindre L_1 ; si, au contraire, il est trop rapide, la quantité d'émanation constamment présente dans le cylindre L_1 sera d'autant plus réduite que l'émanation y séjournera moins longtemps. Le courant d'ionisation mesuré par l'électroscope est proportionnel à la quantité d'émanation présente. Pour rendre cette quantité maxima, on détermine, par tâtonnements, la vitesse optima du courant d'air pour un appareil donné, lorsque, dans le ballon A, une solution de thorium est maintenue en constante ébullition.

Pour son appareil (volume de l'électroscope, 450cm^3), J. Joly utilise une vitesse de 250cm^3 d'air par minute. Nous avons réglé la vitesse de l'air à 1^l par minute (le volume du cylindre L_1 est de 3^l); il nous a paru, en effet, qu'une vitesse moindre abaisse l'intensité du courant d'ionisation (vitesse de chute de la feuille de l'électroscope), et qu'avec une vitesse supérieure les réactifs desséchants sont trop rapidement mis hors d'usage.

Lorsque la vitesse optima du courant d'air a été déterminée, on ne touche plus, pendant toute la durée des expériences, au robinet R_3 , et l'on maintient constante la hauteur de l'huile dans le tube H en manœuvrant le robinet R_7 . On s'assure d'ailleurs fréquemment de la fixité de la vitesse, en mesurant celle-ci à l'aide du système $E_1 E_2$.

Mesure de la fuite spontanée de l'électroscope. — Les courants d'ionisation mesurés dans cette méthode de

dosage du thorium, qui s'applique aux matières relativement très pauvres en cet élément (de l'ordre de 10^{-5} gramme de thorium par gramme de matière), sont généralement très faibles. Dans l'appareil de Chéneveau et Laborde, ils correspondent à des vitesses de chute de la feuille de l'électroscope de quelques centièmes ou quelques millièmes de division par seconde, quand on utilise 50^g environ de matière. Il convient donc de déterminer avec soin la *fuite spontanée* de l'électroscope, c'est-à-dire la vitesse de chute de la feuille quand il passe simplement de l'air du laboratoire dans l'appareil.

Pour mesurer cette fuite spontanée, nous avons fait passer dans tout l'appareil un courant d'air à vitesse normale (1^l par minute) et en maintenant dans le ballon A de l'eau distillée en ébullition (cette précaution s'est révélée superflue). Puis, nous avons examiné la vitesse de chute de la feuille pendant un temps très long (2 heures ou plus). Devenue constante, la fuite spontanée s'est trouvée toujours inférieure à 0,01 division par seconde.

La mesure de la fuite spontanée doit précéder et suivre chaque expérience, et l'expérience ne peut être faite que lorsque cette fuite spontanée s'est abaissée à sa valeur minima et s'y maintient. Dans chaque mesure, on déduit de la vitesse observée la moyenne des fuites spontanées constatées avant et après l'expérience proprement dite.

Étalonnage de l'appareil. — Cette méthode de dosage du thorium est essentiellement une méthode de comparaison où, toutes choses restant égales d'ailleurs, on compare, en principe, l'intensité du courant d'ionisation créé dans l'électroscope $L_1 L_2$ par des solutions contenant des quantités connues de thorium en équilibre avec son émanation, d'une part et, d'autre part, une solution contenant une quantité inconnue de thorium, mais du même ordre que les précédentes, et où l'équilibre radioactif se trouve également réalisé.

On étalonnera donc l'appareil en plaçant dans le ballon A des volumes égaux de solutions titrées de thorium en équilibre radioactif et en notant, dans des conditions bien déterminées et invariables (vitesse du courant d'air, dimensions de l'appareil, etc.), les vitesses de chute de la feuille de l'électroscope L_2 .

Pour un étalonnage rigoureux, il conviendrait d'employer des solutions titrées de thorium contenant, en outre, un même poids des mêmes substances que la solution examinée.

Pour réaliser exactement la condition de l'équilibre radioactif, on ne saurait s'adresser aux sels purs de thorium du commerce; il faudrait utiliser un mélange de plusieurs minéraux de formation ancienne et y doser préalablement le thorium par les méthodes de l'analyse chimique.

Étant donné que nous désirions uniquement connaître l'ordre de grandeur de la teneur en thorium de nos houilles, nous nous sommes bornés à étalonner notre appareil au moyen d'une solution titrée de nitrate de thorium pur provenant de la maison Poulenc (¹).

Nous y avons dosé le thorium en déterminant le bioxyde ThO_2 , obtenu par simple calcination. Ce nitrate contenait 37,5 pour 100 de thorium.

Pour nos expériences d'étalonnage, nous avons introduit, dans le ballon A, 2^l d'une solution de ce nitrate de thorium dans l'eau distillée et contenant successivement : 15^{mg}, 3^{mg}, 75, 1^{mg}, 5 et 0^{mg}, 75 de thorium, et nous avons observé les vitesses de chute correspondantes de la feuille de l'électroscope (intensités du courant d'ionisation). En portant ces vitesses en ordonnées, tandis que les abscisses représentent les masses de thorium, nous avons obtenu

(¹) D'après M. Szilard, qui a bien voulu nous donner, entre autres, cette précieuse indication, les différences entre les minéraux ou les sels commerciaux de diverses origines dues à ce que l'équilibre radioactif n'est pas atteint ne varient pratiquement pas plus que de 1 à 5.

la courbe d'étalonnage de notre appareil. Voici les éléments de cette courbe (peu différente d'une droite) :

Poids de Th (en milligrammes).	Courant d'ionisation (unités arbitraires).
15	14
3,75	3,2
1,5	1,15
0,75	0,5

Dosage du thorium dans une solution. — Pour doser le thorium dans nos échantillons de houilles, nous avons utilisé les solutions de cendres sur lesquelles nous avons précédemment dosé le radium.

Avant d'effectuer sur la solution le dosage du thorium, il faut la priver d'émanation du radium. Il suffit, pour cela, de la porter à ébullition dans le ballon A, ce ballon étant séparé et éloigné du reste de l'appareil. On maintient l'ébullition pendant 15 minutes, puis on adapte à nouveau le ballon A au réfrigérant C, et, après quelque temps d'ébullition (10 minutes), le courant d'air passant à sa vitesse normale (1^l par minute), on mesure la vitesse de chute de la feuille de l'électroscope L₂. On répète cette mesure un certain nombre de fois pendant 1 ou 2 heures, et l'on note la moyenne des nombres observés. On apporte la correction due à la fuite spontanée, déterminée comme il est dit ci-dessus. Puis, à l'aide de la courbe d'étalonnage, on cherche à quelle quantité de thorium correspond la vitesse de chute (intensité du courant d'ionisation) obtenue.

On calcule enfin la teneur en thorium de 1^g de cendres et 1^g de houille.

(A suivre.)



ÉTUDE DANS LA SÉRIE DES FULVÈNES;

PAR M. CH. COURTOT.

[Suite (1).]

QUATRIÈME PARTIE.

ÉTUDE
DES PRODUITS D'ADDITION DES COMPOSÉS INDÉNIQUES.

CHAPITRE I.

I. — Action de l'hydrogène sur les benzofulvanols.

I. — GÉNÉRALITÉS.

Afin de montrer l'existence des doubles liaisons dans les fulvanols étudiés dans la deuxième Partie de ce travail, je les ai traités par l'hydrogène.

L'expérimentation a porté sur les dérivés indéniques. Ils constituent en effet une série intermédiaire entre les dérivés du cyclopentadiène et du fluorène. Ils sont beaucoup plus maniables que les dérivés fulvéniques, tout en possédant les mêmes propriétés. Enfin, la double liaison indénique leur confère des propriétés que ne possèdent plus les composés dibenzofulvéniques.

Avant d'aborder l'étude des produits d'hydrogénation des benzofulvanols, il convient d'indiquer les raisons qui m'ont guidé dans le choix de la méthode.

Le procédé au sodium et à l'alcool est tout à fait inap-

(1) Voir *Annales de Chimie*, 9^e série des *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, 1915, p. 58 et 157.

plicable aux benzofulvanols, parce que ceux-ci se déshydratent souvent sous l'action des éthyldates alcalins.

La méthode de Sabatier et Senderens, si féconde en résultats, consiste à faire passer un mélange d'alcool réduit en vapeurs et d'hydrogène sur du nickel réduit à basse température, puis porté à 200°-300°. Je n'ai pu appliquer la méthode de ces savants, parce que la température qu'elle nécessite exerce une action déshydratante sur les benzofulvanols.

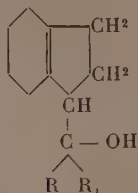
De plus, les termes supérieurs, bouillant très haut, se polymérisent facilement.

Il me restait alors les méthodes particulièrement douces basées sur l'emploi du noir de platine ou du palladium colloïdal comme catalyseurs d'hydrogénation.

Cette belle méthode ouvre, à l'heure actuelle, un vaste champ à l'activité des chimistes, et ces dernières années sont particulièrement fécondes en résultats ⁽¹⁾.

Ce procédé, déjà mis en œuvre dans le laboratoire de M. Grignard, par un de ses élèves, a permis à Bjelouss ⁽²⁾ de transformer des alcools éthyléniques en alcools saturés.

Les alcools du type



n'étant pas encore connus, j'ai songé à les préparer en soumettant les benzofulvanols à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine.

J'ai pu obtenir par ce procédé des alcools du type précé-

⁽¹⁾ Voir l'historique de WILLSTAETTER et WASER, *D. ch. G.*, 1910, p. 1177, et 1911, p. 3426, et celui de TAUB, *Zeit. f. angewandte Chem.*, 1911, p. 145.

⁽²⁾ BJELOUSS, *Thèse de Nancy*, 1910.

dent, dans lequel R et R₁ sont, soit des atomes d'hydrogène, soit des radicaux gras ou aromatiques.

Je les appellerai *dihydrobenzofulvanols*.

Les réductions qui ont lieu en présence de métaux, telles que les réductions électrolytiques avec du palladium, du platine, du nickel ou du cobalt comme électrodes, ainsi que les réductions de Sabatier et Senderens, peuvent être, selon Fokin (1), ramenées à la même cause : activité de l'hydrogène occlus soit lors de l'électrolyse, soit lors de la réduction des oxydes. Cette activité peut être expliquée par l'hypothèse de Van 't Hoff, qui admet que l'hydrogène qui s'échappe des hydrures métalliques transitoirement formés se trouve à l'état atomique et non sous forme de molécules.

Cette explication peut être, à mon sens, heureusement complétée par les idées de M. Guntz (2), qui admet que les métaux préparés dans certaines conditions existent sous la forme atomique et jouissent, par suite, de propriétés particulières. Ce n'est, du reste, pas une simple hypothèse; en effet, Ramsay (3) a trouvé qu'à la température d'ébullition du mercure, l'étude des tensions de vapeur de ce liquide et de ses solutions métalliques montre que les métaux ont, en général, un poids moléculaire égal à leur poids atomique, ce qui indique que leurs molécules sont dissociées et se trouvent à l'état d'atomes dans le mercure.

L'étude des forces électromotrices des amalgames (4) vient confirmer ce résultat : donc, à la température ordinaire comme à 350°, les métaux dissous dans le mercure sont à l'état atomique.

M. Guntz a pensé qu'en éliminant le mercure des amalgames à basse température, dans le vide, la désagrégation moléculaire du métal pourrait subsister, et qu'il serait ou

(1) *Chem. Zeit.*, 1906, t. II, p. 759.

(2) *Comptes rendus Acad. Sc.*, 1896, t. CXXII, p. 465.

(3) *Journ. chem. Soc.*, 1889, p. 521.

(4) MEYER, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1891, t. VII, p. 477.

bien à l'état atomique, ou bien seulement dans un état de polymérisation partielle, et cet état chimique, bien plus que la division du métal, explique l'énergie des réactions des métaux ainsi préparés.

Effectivement, les propriétés du manganèse obtenu à partir de son amalgame, du chrome et du molybdène sont beaucoup plus énergiques que celles de la poudre, aussi fine que possible, faite à partir du métal fondu.

C'est à un état de dépolymérisation semblable qu'on doit attribuer, selon M. Guntz, l'obtention des métaux pyrophoriques par réduction des oxydes à basse température.

C'est vraisemblablement aussi à cet état que le platine, obtenu par réduction de son chlorure, dans les conditions que nous allons indiquer, doit ses remarquables aptitudes réactionnelles.

II. — PRÉPARATION DU CATALYSEUR ET DISPOSITIF.

J'ai préparé le noir de platine d'après la méthode de Lœw (¹). Une solution de chlorure de platine à 50 pour 100 est réduite par de la formaldéhyde à 40 pour 100. A ce mélange on ajoute, en refroidissant et en agitant, une quantité de soude (dissoute dans très peu d'eau) égale au poids de chlorure de platine mis en œuvre. Le liquide, d'un noir de jais, est abandonné pendant 12 heures. A ce moment, Lœw recommande de filtrer; mais, en fait, cette filtration est extrêmement pénible. Aussi, ai-je modifié la technique de la façon suivante : on rend la solution légèrement acide par de l'acide chlorhydrique dilué. On laisse reposer une heure ou deux. Le noir de platine floccule et peut alors être aisément filtré. On lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction du chlore, et l'on sèche le métal dans le vide sulfurique.

(¹) *D. ch. G.*, 1890, t. XXIII, p. 289.

Ce noir de platine, préparé depuis une année, est encore, à l'heure actuelle, aussi actif qu'au premier jour. Mais il y a lieu de prendre quelques précautions au cours de sa manipulation et dans son emploi.

Il doit tout d'abord être conservé dans un exsiccateur bien fermé, en présence d'acide sulfurique, tant qu'il n'a pas été en service.

Pour l'hydrogénation, il est nécessaire d'employer des produits purs et en particulier exempts d'halogènes : ceux-ci constituent, en effet, des poisons pour le catalyseur.

Pour fixer $\frac{1}{10}$ de molécule d'hydrogène, 1^g de noir de platine est une quantité largement suffisante pour les expériences que j'ai effectuées.

Si l'hydrogénation se ralentit par suite d'un empoisonnement partiel du ferment chimique, il suffit d'introduire une petite pincée de catalyseur. L'hydrogénation reprend immédiatement et l'on recommence la manœuvre s'il est nécessaire.

Il est prudent, pour conserver au noir sa longévité, de le maintenir sous l'éther. On opère très simplement de la façon suivante : l'hydrogénation terminée, on laisse reposer de façon que le liquide qui contient en suspension le catalyseur devienne clair. On filtre. On lave à l'éther le flacon à hydrogénation et on laisse à nouveau reposer. Lorsque le platine est jugé suffisamment lavé, on le recouvre finalement d'une couche d'éther.

Enfin, j'ai encore observé qu'il vaut mieux laisser reposer quelques heures ou même un ou deux jours le catalyseur avant de le remettre en œuvre.

Dans ces conditions, j'ai augmenté progressivement le poids du catalyseur dans le flacon à hydrogénation ; mais les 5^g environ qui y sont actuellement ont suffi pour toutes les hydrogénations que je vais décrire et dont certaines ont été plusieurs fois répétées. Le catalyseur est encore cependant très actif.

Pour procéder à une hydrogénation, $\frac{1}{10}$ de molécule du composé est dissous dans environ 100^g d'éther, et la solution est mise dans un flacon à deux tubulures dont la tubulure inférieure porte un tube recourbé à angle droit. On introduit seulement ensuite le noir de platine. Il provoque souvent, en effet, l'inflammation de l'éther au goulot du flacon. Cette inflammation n'est en aucune façon dangereuse; il suffit, pour l'éteindre, de poser le bouchon sur le flacon. Si l'on introduisait au contraire l'éther après avoir mis le noir de platine, il pourrait y avoir explosion dangereuse produite par l'inflammation du mélange d'air et d'éther.

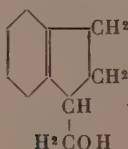
Le flacon est maintenu horizontalement sur une machine à agiter. Le tube recourbé, porté par la tubulure voisine du fond, est mis en communication avec un gazomètre à hydrogène, au moyen d'un bon tuyau en caoutchouc. Le gazomètre est constitué très simplement de la façon suivante : un flacon de 4^l à 5^l porte une tubulure inférieure munie d'un tube à robinet. La tubulure supérieure porte deux tubes tous deux munis de robinets. L'un affleure le niveau inférieur du bouchon et se trouve en communication avec le flacon à hydrogénation; l'autre, légèrement effilé, plonge de quelques centimètres seulement dans le flacon et se trouve relié à un tube qui amène de l'eau contenue dans un réservoir situé à 5^m environ de hauteur. De sorte que, par le jeu des robinets, on peut mettre l'hydrogène qui se trouve dans le gazomètre et dans la bouteille laboratoire en surpression d'une demi-atmosphère.

De plus, le gazomètre est gradué de 100^{cm³} en 100^{cm³}, de sorte qu'une simple lecture permet de se rendre compte de la marche de la réaction. Sur la fin de celle-ci, lorsque le niveau d'eau varie très peu, on se rend compte de la vitesse d'absorption par les gouttes d'eau qui s'écoulent du tube effilé.

Pour mettre en marche, on élimine l'air du flacon à réaction en laissant passer l'hydrogène à vive allure pendant 1 minute. On ferme solidement le flacon par un bon bouchon de liège et, au moyen de la machine à agiter, on communique un mouvement de va-et-vient assez rapide.

III. — DIHYDROBENZOFULVANOLS ET DIHYDROBENZOFULVÈNES.

DIHYDROBENZOFULVANOL.



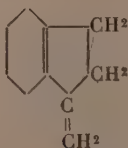
Dans ce cas, l'hydrogénation a porté sur $\frac{2}{10}$ de molécule de benzofulvanol et a duré 40 minutes.

On obtient à la rectification un liquide incolore, assez fluide, bouillant à 134° , sous 13^{mm} . Il ne fixe plus le brome. Rendement : 85 pour 100.

Analyse. — Substance, $0^{\text{g}}, 3114$; CO_2 , $0^{\text{g}}, 9228$; H_2O , $0^{\text{g}}, 2333$.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}$.
C pour 100.....	80,8	81,0
H » 	8,3	8,1

DIHYDROBENZOFULVÈNE.



La déshydratation du dihydrobenzofulvanol a été effec-

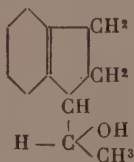
tuée sur l'alumine, exactement dans les mêmes conditions que pour le benzofulvanol (¹).

Le dihydrobenzofulvène se présente sous forme d'un liquide incolore, à odeur forte, et se polymérisant beaucoup moins facilement que le benzofulvène. Il bout à 91°-93°, sous 17^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g, 2209; CO², 0^g, 7452; H²O, 0^g, 1635.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ .
C pour 100	92,0	92,3
H » 	8,1	7,7

MÉTHYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

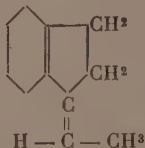


L'hydrogénation, faite sur $\frac{4}{10}$ de molécule, a été réalisée en 25 minutes environ. Le méthyldihydrobenzofulvanol distille à 134°, sous 14^{mm}. Il cristallise aussitôt et fond à 45°. Recristallisé de la ligroïne légère, il fond à 45°-46°.

Analyse. — Substance, 0^g, 3215; CO², 0^g, 9603; H²O, 0^g, 2612.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O.
C pour 100	81,46	81,5
H » 	9,0	8,6

MÉTHYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.



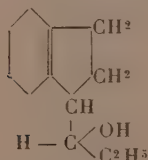
(¹) *Annales de Chimie*, 9^e série des *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, 1915, p. 202.

Le méthyldihydrobenzofulvène a été obtenu de la même façon que son homologue inférieur. Il constitue un liquide assez fluide, à odeur forte; il passe à 103°-105°, sous 17^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g.2361; CO², 0^g.7925; H²O, 0^g.1832.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹² .
C pour 100.....	91,5	91,7
H » 	8,6	8,3

ÉTHYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

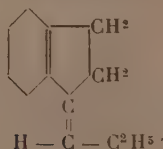


$\frac{1}{10}$ de molécule demande 30 minutes environ pour être hydrogéné. Le produit, incolore, ne fixe plus de brome et distille à 151°, sous 18^{mm}. Il cristallise aussitôt en jolis agglomérats d'aiguilles fusibles à 65°-66°. Recristallisé de la ligroïne, il présente le même point de fusion.

Analyse. — Substance, 0^g.2360; CO², 0^g.7082; H²O, 0^g.2000.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O.
C pour 100.....	81,8	81,8
H » 	9,4	9,1

ÉTHYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.

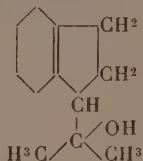


L'éthyldihydrobenzofulvène, préparé comme ses homologues inférieurs, constitue un liquide mobile, incolore, bouillant à 113°-115°, sous 17^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g,2117; CO², 0^g,7038; H²O, 0^g,1789.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ ,
C pour 100.....	90,7	91,1
H » 	9,3	8,9

DIMÉTHYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

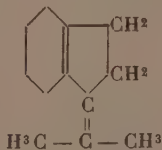


L'hydrogénation a porté sur $\frac{1}{10}$ de molécule. Elle dure 20 minutes. L'alcool aromatique saturé distille sans déshydratation à 133°-135°, sous 13^{mm}, et à 145°-147°, sous 21^{mm}. Il ne cristallise pas à — 20°.

Analyse. — Substance, 0^g,1994; CO², 0^g,5973; H²O, 0^g,1660.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O,
C pour 100.....	81,7	81,8
H » 	9,2	9,1

DIMÉTHYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.



Cet hydrocarbure s'obtient comme les précédents. Il

constitue un produit incolore, assez visqueux, bouillant à 133°-135°, sous 17^{mm}.

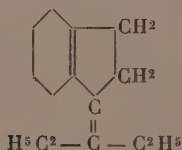
Analyse. — Substance, 0^g,2805; CO², 0^g,9336; H²O, 0^g,2288.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ .
C pour 100.....	90,8	91,1
H » 	9,0	8,9

DIÉTHYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

Ce composé se déshydrate très facilement par distillation dans le vide, de sorte que l'analyse montre que le distillat est constitué par un mélange d'alcool et de l'hydrocarbure correspondant.

DIÉTHYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.

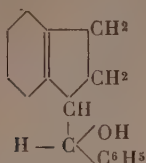


Le mélange obtenu dans l'opération précédente est redistillé plusieurs fois pour augmenter la proportion d'hydrocarbure, et la dernière distillation est effectuée sur un peu de sodium, de façon à éliminer les dernières traces d'alcool. Le diéthyl-dihydrobenzofulvène se présente sous forme d'un liquide assez huileux, incolore, qui passe à 136°-138°, sous 15^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g,2348; CO², 0^g,7755; H²O, 0^g,2100.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ .
C pour 100.....	90,0	90,3
H » 	9,9	9,7

PHÉNYLDIHYDROBENZOFULVANOL.



Nous avons vu que le phénylbenzofulvanol n'a pu être amené à cristallisation et que je n'ai pu en donner une analyse. Nous avons montré que cette huile était cependant constituée par un minimum de 80 pour 100 de phénylbenzofulvanol en la condensant avec une nouvelle molécule d'aldéhyde benzoïque.

L'hydrogénation de cette huile corrobore les résultats de l'expérience précédente. On obtient le phényldihydrobenzofulvanol bouillant nettement à 193° - 195° , sous 13^{mm} . Il cristallise en jolies tablettes blanches. Recristallisé dans la ligroïne 40° - 60° , il se dépose en agglomérats de fines aiguilles, fusibles à 65° .

Le rendement est de 70 pour 100, mais nous devons mentionner que l'hydrogénation a porté sur 20^g seulement de substance. Étant données les pertes inévitables dans le traitement, on peut conclure que la proportion de phénylbenzofulvanol dans l'huile mise en œuvre est nettement supérieure à 70 pour 100.

Analyse. — Substance, 0^g, 2461; CO₂, 0^g, 7711; H₂O, 0^g, 1614.

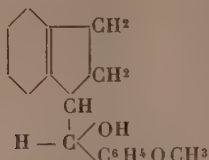
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁶ O.
C pour 100.....	85,5	85,7
H » 	7,3	7,1

Cryoscopie dans le benzène.

Substance, 0^g, 9031; dissolvant, 22^g, 693; abaissement, 0°, 83.

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire.....	235	224

PARAMÉTHOXYPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

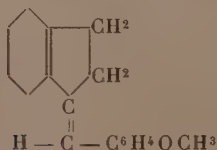


Pour 20^g de paraméthoxyphénylbenzofulvanol, l'hydrogénation dure 30 minutes environ. Le paraméthoxyphényldihydrobenzofulvanol cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne, en longues aiguilles soyeuses, parfaitement incolores, fusibles à 84°.

Analyse. — Substance, 0^g,2707; CO², 0^g,7998; H²O, 0^g,1720.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁸ O ² .
C pour 100.....	80,5	80,3
H » 	7,1	7,1

PARAMÉTHOXYPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.



La méthode catalytique de déshydratation des dihydrobenzofulvanols substitués par des radicaux gras n'est plus pratiquement applicable ici, étant donné le point d'ébullition élevé du carbinol à déshydrater.

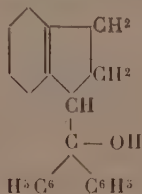
Mais un procédé très commode pour obtenir le paraméthoxyphényldihydrobenzofulvène consiste à traiter l'alcool correspondant, dissous dans l'éthanol bouillant, par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique

concentré : en quelques minutes, la déshydratation est quantitative, et l'hydrocarbure précipite au refroidissement en paillettes incolores. Après recristallisation dans l'alcool méthylique bouillant, il fond à 99°-100°.

Analyse. — Substance, 0^g, 2170; CO₂, 0^g, 6864; H₂O, 0^g, 1378.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O.
C pour 100.....	86,3	86,4
H » 	7,0	6,8

DIPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

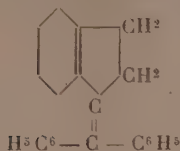


Le diphenylbenzofulvanol est assez peu soluble dans l'éther. 5^g ne peuvent être dissous que dans 100^{cm³} d'éther environ. L'hydrogénation est plus lente que dans les cas précédents et dure environ 90 minutes. La solution étherée concentrée abandonne de volumineux prismes incolores, fusibles à 90°. Ces cristaux prennent une légère teinte jaune avec le temps. L'alcool hydrogéné ne fixe plus le brome.

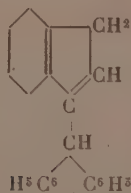
Analyse. — Substance, 0^g, 1695; CO₂, 0^g, 5486; H₂O, 0^g, 1019.

	Trouvé.	Calculé pour C ²² H ²⁰ O.
C pour 100.....	88,27	88,0
H » 	6,7	6,7

DIPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.



Le diphényldihydrobenzofulvanol, traité en solution alcoolique bouillante par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, se déshydrate quantitativement en 4 ou 5 minutes, pour donner le diphényldihydrobenzofulvène, fusible à 92°, malgré plusieurs recristallisations. Il convient de limiter l'action de l'acide à cette durée. En effet, si le chauffage avec l'acide chlorhydrique dure 1 heure, le diphényldihydrobenzofulvène se transforme en diphénylisobenzofulvane de formule



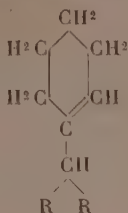
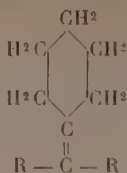
et fusible à 115°-116°, c'est-à-dire que la double liaison émigre : de nucléaire (1) qu'elle était, elle devient intra-nucléaire.

Wallach (2) a étudié ces transpositions de doubles

(1) Nous appliquons les règles émises par Grignard plutôt que la nomenclature de Wallach. Ce dernier auteur désigne les doubles liaisons soudées au noyau (nucléaires) par le terme « semi-cyclique ». La nomenclature de Grignard a l'avantage de s'appliquer à tous les groupements fonctionnels.

(2) *Ann. Chem.*, 1908, t. CCCLX, p. 26.

liaisons dans les corps du type cyclohexène substitué :



et ce savant les provoque également par l'action des acides forts.

Nous étudierons le diphénylisobenzofulvane au Chapitre traitant de l'hydrogénation des benzofulvènes par l'amalgame d'aluminium.

Le diphényldihydrobenzofulvène se présente, recristallisé de l'alcool méthylique bouillant, sous forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 92°.

Analyse. — Substance, 0^g, 2386; CO², 0^g, 8177; H²O, 0^g, 1439.

	Trouvé.	Calculé pour C ²² H ¹⁸ .
C pour 100.....	93,46	93,6
H » 	6,7	6,4

Remarque I. — L'expérimentation précédente montre que les benzofulvanols de tous les types peuvent fixer 2^{at} d'hydrogène sur la liaison éthylénique.

Cette hydrogénation est rapide, mais elle paraît être plus facile pour les benzofulvanols à substituants gras que pour les benzofulvanols à substituants aromatiques. Et pour ceux-ci, la vitesse est plus grande pour les mono-substitués que pour les disubstitués. Il est possible, d'ailleurs, que dans le cas de l'hydrogénation du diphénylbenzofulvanol la lenteur relative de la réaction tiende à la forte dilution du produit à hydrogéner dans l'éther.

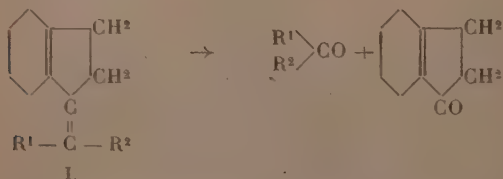
Remarque II. — D'une façon générale, les rendements

obtenus dans ces hydrogénations varient entre 80 et 85 pour 100. Mais, en opérant sur de plus fortes quantités de substance, ils s'élèveraient sensiblement. C'est ainsi que l'hydrogénation du diméthylbenzofulvanol a lieu avec un rendement de 82 pour 100 lorsqu'on opère sur $\frac{1}{10}$ de molécule. Au contraire, si l'hydrogénation porte sur $\frac{2}{10}$ de molécule, le rendement monte à 90 pour 100.

Remarque III. — Les dihydrobenzofulvanols se déshydratent dans les mêmes conditions et aussi facilement que les benzofulvanols correspondants. Dans cette série, par conséquent, la saturation de la double liaison indénique ne paraît pas augmenter la stabilité du carbinol.

IV. — OXYDATION DES DIHYDROBENZOFULVÈNES.

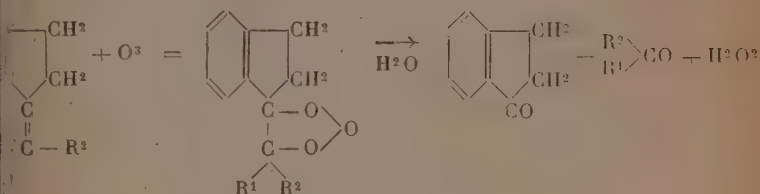
Il convenait de démontrer que les dihydrobenzofulvènes répondent bien à la formule (I). L'oxydation doit conduire à un aldéhyde ou à une cétone et à de l' α -indanone :



Mais le permanganate de potassium constitue, pour ces composés, un oxydant trop énergique. Ainsi, le diméthyl-dihydrobenzofulvène, traité par cet oxydant, donne de l'acétone (caractérisée par son point d'ébullition, son odeur, son action sur le nitroprussiate de soude et sa transformation en iodoforme) et de l'acide phthalique.

De sorte qu'il a fallu, pour dégrader la molécule aussi peu que possible, m'adresser à un oxydant moins brutal.

On a bien signalé, ces dernières années, que le permanganate de magnésium donnait des oxydations ménagées dans certains cas, mais j'ai préféré avoir recours à cet oxydant idéal qu'est l'ozone. Il s'additionne aux doubles liaisons, pour donner un ozonide; puis cet ozonide, sous l'action de l'eau, se scinde pour donner deux tronçons carbonylés. Dans le cas des dihydrobenzofulvènes, nous aurons :



DISPOSITIF EMPLOYÉ POUR L'OZONISATION.

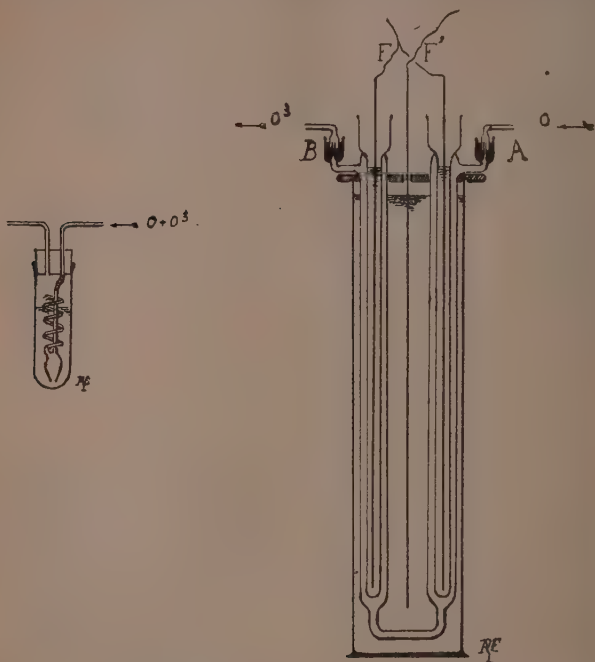
Je fais passer un courant (20 volts, 5 ampères) dans une bobine d'induction dont le secondaire est relié aux fils F et F' de quatre tubes à ozoniser montés en série. L'étincelle équivalente à ces tubes ainsi associés est d'environ 15^{cm}.

J'ai utilisé des tubes de Berthelot, modifiés par M. A. Guntz :

Les cuvettes soudées en A et B permettent de réunir les tubes entre eux ou avec les autres parties de l'appareil par des joints au mercure. De plus, le tube ainsi modifié présente une surface double du tube classique de Berthelot et offre beaucoup moins de fragilité. Les fils de nickel ou d'aluminium F et F' sont plongés dans de l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ et sont reliés au secondaire de la bobine.

L'oxygène, bien desséché sur de la ponce phosphorique, arrive comme l'indique la flèche, parcourt le tube où il s'ozonise, et sort pour se rendre au tube laboratoire. Il y arrive par un tube central sur lequel est soudé un tube en

hélice ⁽¹⁾. A chaque bulle qui passe, une petite colonne de liquide est entraînée, de sorte que le contact de l'oxy-



gène ozonisé avec la substance à oxyder est aussi bon que possible.

OXYDATION DU DIMÉTHYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.

On place, dans le tube T, 4^g d'hydrocarbure dissous dans 30^g environ de chloroforme sec. On reconnaît la fin

(¹) Pour la fabrication de ces appareils en verre, j'ai mis à contribution l'habileté de mon ami Ferry, chargé de travaux pratiques à l'Institut chimique. Je suis heureux de pouvoir lui adresser ici mes remerciements les plus cordiaux.

de l'ozonisation à ce qu'une prise d'essai faite sur la solution n'absorbe plus le brome. La double liaison est alors bloquée sous forme d'ozonide. On verse la solution chloroformique dans un ballon renfermant 100^{cm}³ d'eau environ, et l'on agite 2 heures. On distille ensuite le chloroforme. L'huile qui reste dans l'eau est extraite à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de soude. Après élimination de l'éther, on traite l'huile par l'hydroxylamine : 2^g d'huile sont dissous dans l'alcool, on ajoute une solution saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine (2^g) et la quantité suffisante de carbonate de soude pour mettre l'hydroxylamine en liberté.

On agite 12 heures. Au bout de ce temps, on précipite par l'eau alcaline; une partie de l'huile se dissout. On extrait à l'éther pour éliminer ce qui n'est pas transformé en oxime; puis on acidifie. L'oxime précipite en jolies aiguilles blanches, fusibles à 146°, comme l' α -indanone-oxime d'Hausmann (1).

Cependant, une partie de l'huile n'a pas été transformée en oxime. Mais la quantité est faible.

L'acétone n'a pas été recherchée dans cet essai, mais l'oxydation permanganique de ce composé l'avait, comme nous l'avons vu, mise en évidence.

OXYDATION DU PARAMÉTHOXYPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.

L'oxydation par l'ozone a été conduite comme dans le cas précédent.

Mais, lors de l'hydrolyse de l'ozonide, sous l'action de l'eau oxygénée mise en liberté, l'aldéhyde anisique a été oxydé. De sorte que j'ai isolé quantitativement de l'acide anisique, fusible à 184°, et de l'indanone α caractérisée par son oxime.

(1) *D. ch. G.*, 1889, p. 2019.

OXYDATION DU DIPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.

Ce carbure a été oxydé comme les précédents. Il conduit, après le même traitement, à de l'indanone et à de la benzophénone, que j'ai séparées par distillation fractionnée.

La portion inférieure passe entre 110° - 130° , sous 15^{mm} . et ne cristallise pas. On la transforme en oxime qui a été fondue avec de l'indanone-oxime obtenue dans l'opération précédente. Le point de fusion du mélange ne subit pas de dépression (146°).

La portion supérieure passe entre 160° et 180° , sous le même vide. Refroidie à -20° , elle abandonne des cristaux, qui, essorés, fondent à 51° , comme la benzophénone commerciale.

II. — Hydrogénation élective des benzofulvènes.

Thiele (1) a montré que, lorsque dans le fulvène 1^{er} au moins du groupe CH^2 était substitué par un radical phényle, l'amalgame provoquait, sur ce fulvène substitué, l'addition de 2^{at} d'hydrogène. Lorsque les substituants sont des radicaux aliphatiques, l'hydrogénation n'a pas lieu.

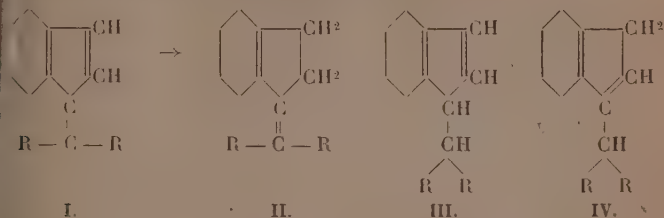
Il m'a été donné de vérifier cette loi sur les benzofulvènes : le diméthylbenzofulvène, par exemple, n'est pas hydrogéné par l'amalgame d'aluminium, alors que le diphenylbenzofulvène fixe 2^{at} d'hydrogène.

Lorsqu'il y a hydrogénation, il existe plusieurs formules théoriquement possibles pour le composé engendré :

1^o L'hydrogénation peut porter sur la double liaison

(1) *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 250.

intra-nucléaire et donner ce que nous avons appelé un *dihydrobenzofulvène* (formule II) :



Nous verrons que l'hydrogénation par l'amalgame d'aluminium n'a jamais lieu selon cette première hypothèse.

2° L'hydrogénation peut avoir lieu sur la double liaison nucléaire et donner un indène α -substitué que, dans notre nomenclature, nous appellerons un *benzofulvane*, puisque ce composé diffère du benzofulvanol correspondant, par la substitution au groupe hydroxyle d'un atome d'hydrogène. Il répondra à la formule III.

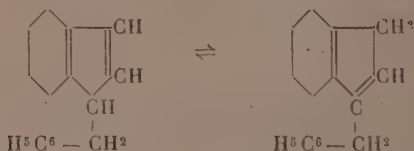
3° Les deux atomes d'hydrogène peuvent encore se fixer en 1-4 sur le système de doubles liaisons conjuguées, comme cela arrive fréquemment, et donner un indène γ -substitué, que nous appellerons un *isobenzofulvane* de formule IV.

Mais, en vertu de la théorie de l'oscillation de Thiele, les composés provenant, soit de l'hydrogénation de la double liaison nucléaire, soit de l'addition en 1-4, sont les formes extrêmes du mouvement et ne constituent qu'une seule et même entité chimique. Benzofulvanes et isobenzofulvanes ne font qu'un.

Par exemple, le benzy lindène préparé par action de la potasse sur un mélange de chlorure de benzyle et d'indène (1), qui doit, pour Thiele, d'après son mode de

(1) *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 263.

formation, être un indène α -substitué, c'est-à-dire le phénylbenzofulvane, est identique au benzy lindène obtenu par hydrogénation à l'amalgame d'aluminium ⁽¹⁾ du phénylbenzofulvène. Et dans ce dernier cas, en déduction des observations de Thiele sur les additions aux systèmes de doubles liaisons conjuguées, on a un indène γ -substitué ou le phénylisobenzofulvane :



Nous avons vu, dans l'étude des diméthylbenzofulvanols ⁽²⁾, que les dérivés α et γ indéniques étaient susceptibles d'existence en tant qu'entités distinctes.

Le problème est exactement le même ici, et nous pouvons prévoir, si nous généralisons les résultats obtenus avec le diméthylbenzofulvanol, que le phénylbenzofulvane et le phénylisobenzofulvane sont des composés différents.

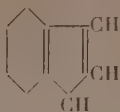
Récemment, Weissgerber ⁽³⁾ a préparé le benzy lindène en utilisant le dérivé sodé de l'indène, formé à partir de l'indène et de l'amidure de sodium, et en le faisant réagir sur le chlorure de benzy le. Il obtient un produit bouillant à 185°, sous 18^{mm}, et fusible à 33°-34°, qu'il a identifié avec le benzy lindène obtenu par Thiele.

Il convenait de tenter la synthèse du benzy lindène au départ du magnésien de l'indène et du chlorure de benzy le, afin de le comparer au benzy lindène de Thiele et Weissgerber.

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 260.

⁽²⁾ *Annales de Chimie*, 9^e série des *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, 1915, p. 114.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, 1911, p. 1436 et 2216.

α -BENZYLINDÈNE.

On prépare 0^{mol},5 de magnésien indénique ; on le précipite par refroidissement de sa solution toluénique, en agitant constamment afin qu'il se dépose en poudre fine. On siphonne le toluène et on lave le magnésien à l'éther, puis on le remet en suspension dans l'éther. On fait tomber 0^{mol},5 de chlorure de benzyle. Il n'y a pas de réaction visible à la température ordinaire. On porte à l'ébullition en maintenant le ballon-laboratoire sur l'agitateur. Dans ces conditions, il se forme une couche huileuse, extrêmement épaisse, dans laquelle nageaient encore quelques grains du magnésien primitif, même après 24 heures de chauffe et d'agitation. On verse sur de l'eau glacée, on dissout la magnésie par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. La solution étherée est lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur sulfate de soude. A la distillation, on obtient une huile jaunâtre, mais qui, après deux rectifications, devient incolore. Elle bout à 173°-175°, sous 12^{mm}, et 175°-177°, sous 14^{mm}. Rendement : 60 pour 100.

Analyse. — Substance, 0^g,2158 ; CO², 0^g,7382 ; H²O, 0^g,1380.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁴ .
C pour 100.....	93,3	93,2
H » 	7,1	6,8

En plus, j'ai obtenu 4^g de produit bouillant entre 180°-184°, sous 14^{mm}, et enfin 8^g à 9^g de résines bouillant plus haut que 300° dans le vide.

Le point d'ébullition du benzy lindène préparé par la méthode magnésienne est de 10° inférieur à celui du benzy lindène de Thiele $E = 185^{\circ}-187^{\circ}$, sous 14^{mm} , les deux produits étant rectifiés dans des conditions rigoureusement identiques.

De plus, le benzy lindène de Thiele-Weissgerber n'amorce pas la cristallisation du benzy lindène préparé par la méthode magnésienne, même s'il est recueilli dans un intervalle de moins de 1° à la distillation, et même s'il est refroidi à -20° .

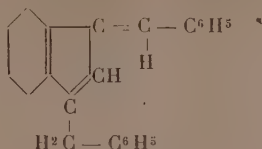
N'est-ce pas là l'indice de l'existence de deux entités distinctes ? Le benzy lindène préparé par la méthode magnésienne serait un dérivé α , parce que formé à basse température et en l'absence d'alcalis, et le benzy lindène de Thiele serait un dérivé γ -indénique. Dans l'expérience de Thiele, la soudure du radical benzyle aurait effectivement lieu en α , mais l'action de la potasse provoquerait la transposition de la double liaison. Le benzy lindène de Thiele serait le phénylisobenzofulvane, et le benzy lindène que j'ai fait connaître serait le phénylbenzofulvane.

S'il en est ainsi, on doit pouvoir isomériser le dérivé α en dérivé γ par l'action de la potasse, comme nous l'avons vu dans le cas des diméthylbenzofulvanols.

Et, en effet, il suffit de traiter 2^g de benzy lindène α (préparé par la méthode magnésienne) en solution dans 30^{cm^3} d'alcool méthylique par 10^{cm^3} de potasse méthylalcoolique à 28 pour 100, et d'agiter 12 heures à la température ordinaire. En versant dans un excès d'eau, le benzy lindène cristallise aussitôt. Il fond comme celui de Thiele-Weissgerber, à 34° , et le point de fusion du mélange des deux corps ne subit pas de dépression.

Cette isomérisation par la potasse explique que les deux benzy lindènes α et γ se condensent avec une nouvelle molécule d'aldéhyde pour donner naissance au même composé.

γ-BENZYLPHÉNYLBENZOFULVÈNE OU BENZYL BENZYLIDÈNINDÈNE.



La condensation des benzyliindènes α et γ avec l'aldéhyde benzoïque a été faite dans les conditions prescrites par Thiele et Buhner (1).

2^g de benzyliindène et 1^g d'aldéhyde benzoïque sont dissous dans 30^{cm³} d'alcool méthylique. On ajoute 10^{cm³} de potasse méthylalcoolique à 28 pour 100. On observe bientôt un dépôt d'aiguilles jaunes qu'on recristallise dans l'alcool. $F = 137^{\circ}-138^{\circ}$ dans les deux cas, et le point de fusion du mélange ne subit pas de dépression.

En résumé, Weissgerber a montré que le benzyliindène, préparé à partir du dérivé sodé de l'indène et du chlorure de benzyle, est identique au benzyliindène préparé par la méthode de Thiele : condensation de l'indène et du chlorure de benzyle sous l'influence de la potasse. De plus, le benzyliindène ainsi obtenu est, comme l'a montré Thiele, identique au benzyliindène obtenu par hydrogénation du phénylbenzofulvène par l'amalgame d'aluminium.

Or, ce dernier composé est un dérivé γ -indénique : ceci résulte de l'addition en 1-4 de 2^{at} d'hydrogène sur le système de doubles liaisons conjuguées du phénylbenzofulvène. Ce mode d'addition se déduit des observations de Thiele sur les systèmes de doubles liaisons conjuguées, et nous-mêmes en donnerons une démonstration dans le prochain Chapitre. Donc, Thiele et Weissgerber n'ont jamais eu que le benzyliindène γ entre les mains.

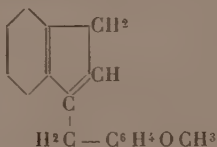
Au contraire, par condensation du chlorure de benzyle

(1) *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 249.

avec le magnésien indénique, nous avons obtenu un benzylindène jouissant de propriétés physiques nettement différentes du précédent, et nous le considérons comme le benzylindène α . Sous l'action de la potasse, ce benzylindène α s'isomérise en benzylindène γ , et cette facilité d'isomérisation explique que Thiele et Weissberger aient toujours obtenu le benzylindène γ , puisque leur condensation s'effectue avec les alcalis.

Par conséquent, dans le cas des alcoylindènes, comme dans le cas des benzofulvanols, les dérivés α et γ sont tous deux susceptibles d'existence; il n'y a pas, comme l'admet Thiele, oscillation de la double liaison indénique.

PARAMÉTHOXYPHÉNYLISOBENZOFULVANE OU γ -ANISYLINDÈNE.



Ce composé, déjà obtenu par Thiele par réduction à l'amalgame d'aluminium du paraméthoxyphénylbenzofulvène, a été identifié avec le produit de réduction du même benzofulvène obtenu par déshydratation du benzofulvanol correspondant.

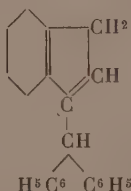
20^g d'aluminium en rubans sont lavés à l'alcool, puis à l'éther. On recouvre ensuite le métal d'une solution de soude à 25 pour 100. Lorsque le dégagement d'hydrogène est abondant, on décante la solution alcaline et on lave à l'eau plusieurs fois. On noie ensuite le métal dans une solution de bichlorure de mercure à 0,5 pour 100. On attend 2 minutes, puis on lave à plusieurs reprises à l'eau.

3^g de fulvène sont dissous dans 200^{cm}³ d'éther. La solution est versée sur l'amalgame d'aluminium, et l'on sur-

monte le récipient d'un bon réfrigérant ascendant. Au bout de 12 heures, la solution, primitivement jaune, est décolorée. Le γ -anisylindène, incolore, fond à 63° - 64° , comme celui de Thiele ⁽¹⁾. Mais le paraméthoxyphénylbenzofulvène est un corps peu soluble dans l'éther, de sorte que sa réduction, par ce procédé, est assez pénible. Nous avons observé, en outre, que cette réduction n'est pas toujours régulière, sans en avoir déterminé la cause exacte.

J'ai complété l'identification du γ -anisylindène en le condensant avec l'aldéhyde anisique. On arrive ainsi au γ -(anisyl)paraméthoxyphénylbenzofulvène de Thiele, fusible à 111° .

DIPHÉNYLISOBENZOFULVANE OU γ -BENZHYDRYLINDÈNE.



Cet hydrocarbure, encore inconnu, a été préparé par réduction à l'amalgame d'aluminium, dans les conditions précédentes, du diphenylbenzofulvène; il se présente sous forme de fines aiguilles incolores, qui, recristallisées de l'alcool méthylique, fondent à 115° - 116° .

Nous l'avons encore obtenu, rappelons-le, par isomérisation du diphenyldihydrobenzofulvène, sous l'action de l'acide chlorhydrique, p. 66.

Analyse. — Substance, 0° , 1545; CO^2 , 0° , 5323; H^2O , 0° , 0949.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{18}$.
C pour 100.....	93,8	93,6
H " 	6,8	6,4

(¹) *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 270.

Les résultats obtenus dans l'étude des benzyliindènes nous ont conduit à rechercher le diphénylbenzofulvane, dérivé α -indénique, alors que le composé que nous venons de décrire est un dérivé γ -indénique.

A cet effet, j'ai fait réagir le magnésien de l'indène sur le bromure du diphénylcarbinol.

Comme j'ai préparé ce bromure par une nouvelle voie, j'en décrirai tout d'abord le mode d'obtention.

Je suis parti du diphénylcarbinol, qui s'obtient avec un rendement de 96 pour 100 par action du bromobenzène-magnésium sur l'aldéhyde benzoïque. Puis ce carbinol a été traité par l'acide bromhydrique bouillant à point fixe, dans les conditions de la méthode de Norris (1) : dans un petit ballon surmonté d'une colonne de 20^{cm} de hauteur environ, munie d'un thermomètre, on place 45^g de diphénylcarbinol et 200^g d'acide bromhydrique bouillant à point fixe. On chauffe progressivement le ballon jusqu'au point d'ébullition de l'acide 126°. Un peu du bromure formé est entraîné avec la vapeur d'eau, mais la majeure partie reste dans le ballon-laboratoire. On décante la couche supérieure et on la joint au produit entraîné. On lave à l'eau, puis au bicarbonate de soude, et l'on sèche finalement sur du chlorure de calcium.

On obtient, après distillation, le bromure de diphénylcarbinol bouillant à 172°, sous 11^{mm}, et fusible à 45°. Il se présente sous forme de paillettes incolores. Le rendement est sensiblement quantitatif.

Ce nouveau procédé est nettement supérieur à celui de Friedel et Batsch (2), répété par Nef (3). Ces auteurs préparaient ce même bromure en faisant agir 1^{mol} de brome sur le diphénylméthane obtenu par action du

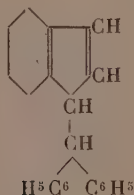
(1) *Am. Chem. Journ.*, 1907, t. XXXVIII, p. 627.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1880, t. XXXIII, p. 337.

(3) *Ann. Chem.*, 1897, t. CCXCVIII, p. 231.

chlorure de benzyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Si, par ce procédé, le rendement en bromure, à partir du diphénylméthane, est quantitatif, l'hydrocarbure ne se fait qu'avec un rendement de 68 pour 100.

DIPHÉNYLBENZOFULVANE.



L'action du bromure de diphénylcarbinol sur le magnésien de l'indène a lieu dès la température ordinaire. Elle a, par ailleurs, été conduite comme pour la préparation du benzy lindène.

On obtient un produit bien cristallisé, très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine, et qui fond à 160°-161°.

Analyse. — Substance, 0^g,1710; CO₂, 0^g,5858; H₂O, 0^g,1040.

	Trouvé.	Calculé pour C ²² H ¹⁸ .
C pour 100.....	93,43	93,6
H » 	6,75	6,4

Cryoscopie dans le benzène.

Substance, 0^g,4035; dissolvant, 28^g,123; abaissement, 0°,26.

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire.....	270	282

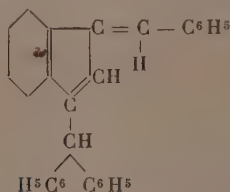
Ici, la différence entre les points de fusion des deux composés obtenus, l'un par hydrogénation du diphénylbenzofulvène, l'autre par action du diphénylméthane

bromé sur le magnésien de l'indène, montre plus nettement encore, s'il est possible, que dans le cas des benzyl-indènes, que l'on a affaire à deux entités bien distinctes et, du mode même de formation, on peut déduire que ce dernier composé est le diphénylbenzofulvane, alors que celui précédemment étudié est le diphénylisobenzofulvane.

Tous deux se condensent avec 1^{mol} d'aldéhyde, sous l'influence des éthyldates alcalins, pour donner le même composé : c'est donc que la potasse provoque, ici encore, l'isomérisation du dérivé α en dérivé γ .

En effet, il suffit de dissoudre 1^g,4 de diphénylbenzofulvane dans 300^{cm}³ d'alcool méthylique, d'ajouter 10^{cm}³ de potasse méthylalcoolique à 28 pour 100, et d'abandonner le ballon bien bouché 24 heures. On laisse ensuite évaporer l'alcool méthylique dans un vase à large ouverture, et l'on obtient un dépôt cristallin qui fond, malgré plusieurs recristallisations, à 115°-116°, et qui, mélangé au diphénylisobenzofulvane préparé par hydrogénation du diphénylbenzofulvène, n'en abaisse pas le point de fusion.

γ -BENZHYDRYLPHÉNYLBENZOFULVÈNE.



Pour préparer cet hydrocarbure, on dissout 1^g,4 de diphénylisobenzofulvane F=115°-116° dans 125^{cm}³ d'alcool méthylique; on ajoute 0^g,5 de benzaldéhyde et 10^{cm}³ de potasse méthylalcoolique à 28 pour 100. La liqueur prend peu à peu une teinte jaune et, au bout de 2 jours, des cristaux jaunes précipitent. Essorés et recristallisés dans

l'alcool bouillant, ils se présentent en agglomérats d'aiguilles fines, d'un jaune d'or, fusibles à 130°.

Analyse. — Substance, 0^g,1642; CO₂, 0^g,5656; H₂O, 0^g,0917.

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁹ H ²² .
C pour 100.....	93,94	94,0
H » 	6,20	6,0

On obtient ce même carbure jaune, par condensation du diphénylbenzofulvane avec l'aldéhyde benzoïque. L'opération est conduite exactement comme dans le cas précédent; mais la faible solubilité du diphénylbenzofulvane dans l'alcool méthylique exige que la quantité de ce dernier soit de 300^{cm}³, toutes autres choses égales.

Le ballon renfermant les produits à condenser est bien bouché et abandonné 3 jours. Au bout de ce temps, on laisse évaporer l'alcool dans un vase à large ouverture, et le γ -benzhydrylphénylbenzofulvène cristallise et fond à 130°. Le point de fusion du mélange des produits obtenus dans les deux opérations ne subit pas de dépression.

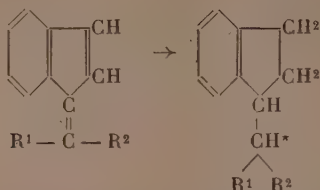
REMARQUE. — MM. Guyot et Kovache ⁽¹⁾ ont récemment montré que l'hydroxyle des triarylcabinols pouvait être remplacé par 1^{at} d'hydrogène sous l'action de l'acide formique. Cette méthode, appliquée au diphénylbenzofulvanol, aurait pu nous conduire au diphénylbenzofulvane, mais nous avons vu que l'acide formique déshydratit ce carbinol.

III. — Action de l'hydrogène, en présence du noir de platine, sur les benzofulvènes.

J'ai vérifié qu'en présence du noir de platine les benzofulvènes additionnent 4^{at} d'hydrogène sur les doubles

(¹) *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1912, t. CLIV, p. 121.

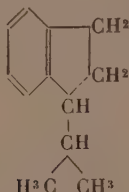
liaisons à caractères gras. On obtient ainsi des *dihydrobenzofulvanes* :



que l'on peut encore dénommer *méthanés trisubstitués*, l'atome de carbone méthanique étant celui marqué d'un astérisque.

L'addition d'hydrogène, dans ces conditions, peut se faire sur tous les types de benzofulvènes, qu'ils soient substitués par des radicaux gras ou aromatiques.

DIMÉTHYLDIHYDROBENZOFULVANE OU DIMÉTHYLINDANYLMÉTHANE.



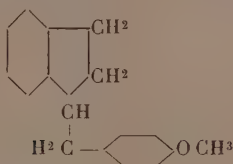
Le diméthylbenzofulvène soumis, en solution étherée, à l'hydrogénation en présence du noir de platine, se transforme en diméthylindanylméthane $E = 98^{\circ}-100^{\circ}$, sous 17^{mm} . C'est un liquide incolore, mobile, très réfringent.

Analyse. — Substance, $0^{\text{g}}, 2268$: CO_2 , $0^{\text{g}}, 7450$; H_2O , $0^{\text{g}}, 2093$.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}$.
C pour 100.....	89,6	90,0
H » 	10,25	10,0

J'ai tenté d'arrêter l'hydrogénation du diméthylbenzofulvène à la fixation de 2^{at} d'hydrogène. Mais, avec le noir de platine que j'ai employé, je retrouve du fulvène inaltéré et du produit complètement hydrogéné (1).

PARAMÉTHOXYPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVANE
OU PARAMÉTHOXYPHÉNYLINDANYLMÉTHANE.



Ce composé a été obtenu par hydrogénation, en présence du noir de platine, du paraméthoxyphénylbenzofulvène. Il bout à 198°-200°, sous 10^{mm}, et cristallise en aiguilles incolores fusibles à 46°-47°.

Analyse. — Substance, 0^g, 2869; CO², 0^g, 9011; H²O, 0^g, 1982.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O.
C pour 100.....	85,66	85,7
H » 	7,7	7,5

J'ai encore préparé ce composé en hydrogénant, dans les mêmes conditions, le paraméthoxydihydrobenzofulvène. Mais il est naturellement plus simple de partir du benzofulvène correspondant.

(1) Vavon a récemment montré qu'en fatiguant convenablement le noir de platine, on fixait uniquement 2^{at} d'hydrogène sur la double liaison extra-nucléaire du limonène, sans toucher à la double liaison intra-nucléaire (*Bull. Soc. ch.*, 1914, p. 290). Il est fort probable qu'en employant du noir de platine convenable, on arriverait aussi, dans le cas du diméthylbenzofulvène, à limiter la réaction à la fixation de 1^{mol} d'hydrogène.

réactif donne des résultats immédiats et particulièrement nets.

Pour la recherche quantitative, il fournit, dans bien des cas, des produits bien cristallisés, et le dosage du brome, dans les composés obtenus, autrefois si pénible et si long par la méthode à la chaux, devient extrêmement simple par la méthode de Chablay (¹).

Comme cette méthode est encore peu employée dans les laboratoires, malgré ses évidentes qualités, j'en exposerai la technique en détail.

Le principe de la méthode est le suivant : on décompose les dérivés organiques halogénés par le sodammonium ; tout l'halogène passe à l'état de sel haloïde de sodium, que l'on dose ou volumétriquement ou pondéralement.

On liquéfie 10^{cm³} à 15^{cm³} de gaz ammoniac dans un large tube à essais maintenu dans un vase de Dewar, rempli de CO² solide et d'acétone. Le tube doit dépasser l'orifice supérieur du vase isolant de 5^{cm} à 6^{cm}, afin que les vapeurs d'acétone ne viennent pas réagir sur l'ammoniac (²).

Le gaz ammoniac provient soit d'une bombe d'ammoniac liquide, soit de la solution commerciale aqueuse que l'on chauffe. Dans ce cas, il est nécessaire de sécher le gaz sur des colonnes de potasse caustique. On peut encore faire une solution d'ammoniaque dans une solution concentrée de chlorure de calcium. Celle-ci abandonne, par chauffage et selon les besoins, le gaz ammoniac sec.

On pèse, d'autre part, la substance à analyser, finement pulvérisée, dans un tube identique à celui qui a servi pour la condensation de l'ammoniac, et l'on y verse l'ammoniac liquide.

(¹) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1913.

(²) Si l'on ne prend pas cette précaution, il se forme de la diacétonamine, de la triacétonamine et de la triacétone-diamine, produits cristallisés qui peuvent obstruer le tube abducteur d'ammoniac.

On introduit alors, en maintenant le tube dans le vase de Dewar, un grain de sodium bien décapé, de la grosseur d'un pois. Une coloration bleue se développe, due à la formation de sodammonium, puis disparaît par suite de l'action du sodammonium sur le dérivé halogéné. Il est bon d'agiter le tube pendant la réaction, en ne le laissant pas se réchauffer. Au bout de quelques minutes, la coloration due au sodammonium subsiste. La réaction est terminée.

On abandonne le tube à la température du laboratoire, sur un support incliné. Lorsque tout l'ammoniac est éliminé par évaporation, on reprend par un peu d'alcool à 90° pour détruire le sodium en excès, puis par de l'eau. Les eaux de lavage sont évaporées au bain-marie, dans un petit vase à précipiter; enfin, on chauffe celui-ci pendant 2 heures, à 150°-160°. Dans ces conditions, la matière organique restante est détruite. On filtre, on complète le filtrat à 100^{cm³} et, sur 25^{cm³}, on titre, par la méthode de Wolhard-Charpentier, l'halogène par le nitrate d'argent et le sulfocyanate d'ammoniaque en présence de sulfate ferrique comme indicateur.

Le dosage portait sur 2^{dg} à 4^{dg} de substance. Je titrais avec des solutions centinormales, afin d'atteindre une précision de 0,1 à 0,2 pour 100.

Dans certains cas, la liqueur restait colorée, de sorte que le dosage volumétrique était impossible. Je dosais alors l'halogène à l'état d'halogénure d'argent par voie gravimétrique.

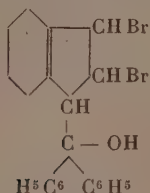
I. — Action du brome sur les benzofulvanols.

Nous avons vu que les benzofulvanols absorbent facilement 2^{at} de brome par molécule. Cependant, lorsqu'on

essaie d'isoler les dibromures formés, soit qu'ils perdent facilement de l'acide bromhydrique, soient qu'ils se résinifient au cours du traitement, on aboutit à un échec.

Le diphenylbenzofulvanol, cependant, donne un dibromure stable et bien cristallisé.

DIPHÉNYLDIBROMOBENZOFULVANOL.



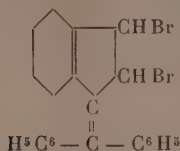
5^g,9 de diphenylbenzofulvanol sont dissous dans 50^g environ de chloroforme sec. On introduit 3^g,2 de brome dissous dans son volume de chloroforme dans la solution précédente, maintenue à 0°. On lave à l'eau, au bicarbonate, puis on sèche sur du sulfate de soude. Après élimination du chloroforme, on obtient une huile incolore qui, triturée avec de la ligroïne, ne tarde pas à cristalliser.

La masse ainsi formée est recristallisée dans la ligroïne bouillante; il se produit un premier dépôt de petits prismes incolores, fusibles à 119°, qui réagissent nettement sur un organomagnésien, ce qui montre la présence de l'hydroxyle dans la molécule.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour C ²³ H ¹⁸ O Br ² .
Br pour 100.....	34,8	34,9

DIPHÉNYLDIBROMOBENZOFULVÈNE.



Le second dépôt de la cristallisation précédente fond, après purification, à 142° , et ne réagit plus sur un magnésien. L'analyse et le poids moléculaire montrent que l'on a en mains le diphényldibromobenzofulvène provenant de la déshydratation spontanée du carbinol. C'est un produit jaunâtre, mais qui peut être obtenu incolore par plusieurs recristallisations; soluble dans le benzène, le toluène, l'alcool méthylique.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{16}$.
Br pour 100.....	36,1	36,36

Cryoscopie dans le benzène.

Substance, $0^{\text{g}}, 6936$; dissolvant, $28^{\text{g}}, 325$; abaissement, $0^\circ, 27$.

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire	444	440

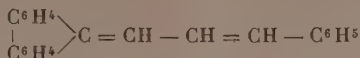
II. — Action du brome sur les fulvènes, benzofulvènes et dibenzofulvènes.

L'action du brome sur les dibenzofulvènes ne présente, d'une façon générale, aucune particularité.

Graebe ⁽¹⁾ a montré que le diphénylène-dibenzofulvène ou bisdiphénylène-éthène fixe 2^{at} de brome pour donner un dibromure incolore.

(¹) *Revue de Chim. pure et appl.*, janvier 1899.

Thiele et Henle ⁽¹⁾ ont obtenu, avec le phényldibenzo-fulvène, le dibromure correspondant, et avec le styryldibenzofulvène



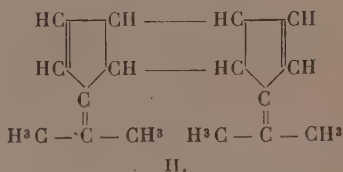
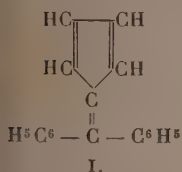
un di-, puis un tétrabromure.

Le seul cas remarquable est relatif au diphényldibenzo-fulvène, qui ne fixe pas le brome. Cette anomalie est expliquée par l'empêchement stérique que provoquent les deux radicaux phénylés. Nous aurons l'occasion d'y revenir dans un instant.

En ce qui concerne les fulvènes et les benzofulvènes, l'action du brome est bien particulière.

Thiele ⁽²⁾ a constaté que le diméthylfulvène, le méthylphénylfulvène donnent momentanément des bromures incolores, mais ce savant n'a pu les isoler sous forme pure pour l'analyse.

Au contraire, le diphénylfulvène (formule I)



donne facilement un dibromure cristallisable et fixe, au maximum, 4^{at} de brome. C'est-à-dire que dans cette molécule, sur trois doubles liaisons, deux seulement sont révélabiles par action du brome.

D'autre part, Thiele a encore montré que le dimère du diméthylfulvène absorbe, en solution étherée, 4^{at} de brome; mais le bromure n'a pu être isolé à l'état pur, parce qu'il perd de l'acide bromhydrique.

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 290.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1900, t. XXXIII, p. 672.

Mais ici encore, si l'on fait l'hypothèse très vraisemblable que la dimérisation s'est faite, comme dans le cas du cyclopentadiène, au moyen seulement de la liaison du noyau (formule II), le brome ne révèle que deux doubles liaisons sur quatre.

Thiele n'a pas étudié l'action du brome sur les benzo-fulvènes. Il convenait alors d'examiner si ces composés, soumis à l'action de ce métalloïde, présentaient les mêmes particularités que les fulvènes eux-mêmes.

J'ai ainsi montré que le paraméthoxyphénylbenzo-fulvène fixe seulement 2^{at} de brome. Il en est de même pour le diphénylbenzofulvène.

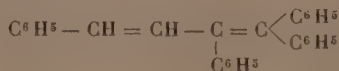
C'est-à-dire que sur les deux doubles liaisons qui existent dans les benzofulvènes, et que nous avons indubitablement décelées par l'hydrogène, une seule est révélabale par le brome.

Ces faits ne sont pas pour nous étonner et l'on rencontre de nombreux exemples analogues en parcourant l'histoire de la Chimie.

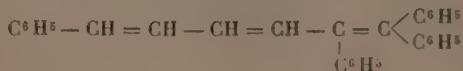
C'est ainsi que le triphénylbutadiène



ne fixe que 2^{at} de brome; il en est de même de l' α - α - β - δ -tétraphénylbutadiène :



D'autre part, le 1-1-2-6 tétraphénylhexatriène

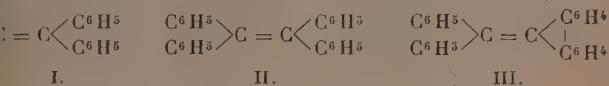


ne fixe que 4^{at} de brome.

En d'autres termes, dans ces composés découverts par

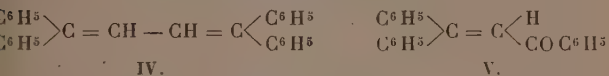
Staudinger (¹), sur n doubles liaisons, $n - 1$ sont décelées par le brome.

Staudinger admet que c'est le complexe (formule I) qui est inactif :



De nombreux exemples militent en faveur de cette hypothèse. En effet, le tétraphényléthène (formule II) ne fixe pas le brome, pas plus d'ailleurs que le diphenyldibenzofulvène (formule III).

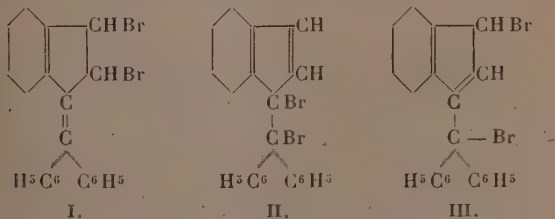
Le tétraphénylbutadiène (formule IV), résiste complètement à l'action du brome, comme l'a montré Valeur (²) :



Le benzoyldiphenyléthène (³) (formule V) est également passif à ce réactif.

Cependant, il ne semble pas que l'on puisse invoquer cette inactivité du groupe (I) dans le cas du diphenylbenzofulvène.

En effet, par fixation de 2^{at} de brome sur ce composé, trois dérivés sont théoriquement possibles :

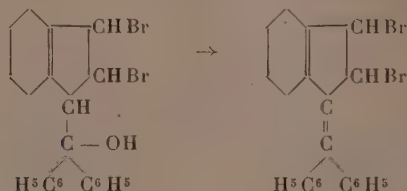


(¹) *D. ch. G.*, 1909, p. 4254.

(²) *Bl.*, 1903, p. 687.

(³) VORLANDER et SIEBERT, *D. ch. G.*, 1906, p. 1024.

Or, la formule I, la seule dans laquelle le groupe précité est inactif, ne peut convenir, puisque le diphényldibromobenzofulvène obtenu par déshydratation spontanée du diphényldibromobenzofulvanol :



est nettement différent du diphénylbenzofulvène dibromé.

Il ne reste à prendre en considération que les formules II et III.

J'adopterai la formule III, qui découle de l'application de la théorie de Thiele sur les doubles liaisons conjuguées.

D'après ce savant, lorsqu'il y a une double liaison dans une molécule, chaque atome de carbone qui la supporte possède une affinité résiduelle que Thiele représente par une valence libre, figurée en pointillé; nous aurons ainsi, pour l'éthylène,



Cette conception est, du reste, basée sur des données thermochimiques.

En effet, J. Thomsen a calculé que la chaleur de formation de la double liaison éthylénique est plus petite que celle de deux liaisons simples.

Cela voudrait donc signifier que, lors de la formation d'une double liaison, toute l'énergie des carbones intéressés n'est pas dépensée, c'est-à-dire qu'il reste à ceux-ci un résidu d'affinité que l'on appelle *affinité partielle*, et

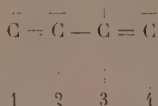
Thiele la représente par la valence pointillée dont nous venons de parler.

Si, avec Thiele, on transporte ces données aux doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire à deux doubles liaisons portées par un système de 4^{at} de carbone, et répondant au type :

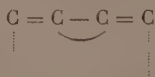


on voit que chaque atome possédera une affinité résiduelle et, par conséquent, devra être pourvu d'une valence partielle.

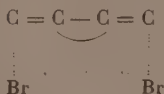
Le système s'écrira donc :



Et si l'on admet, avec Thiele, que la polarité de deux carbones voisins est contraire, les valences partielles des carbones 2 et 3 étant exactement de même grandeur, vont se saturer réciproquement et donner ce que Thiele dénomme une *double liaison inactive* que nous représenterons de la façon suivante :

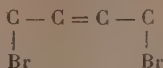


Sous l'action du brome, les deux valences partielles libres, portées par les carbones 1 et 4, fixeront chacune un atome de cet élément, et l'on aura :



corps instable, qui se transposera, par le jeu des doubles

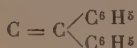
liaisons elles-mêmes, pour donner :



En définitive, l'addition du brome, sur un système de doubles liaisons conjuguées, aura lieu en 1-4.

Il en sera de même, pour d'autres éléments, en particulier pour l'hydrogène.

Par application de cette théorie, je suis conduit à adopter la formule III pour le dibromure du diphénylbenzofulvène. Je le ferai d'autant plus volontiers que le paraméthoxyphénylbenzofulvène, qui n'a pas, lui, le groupe



ne fixe également que 2^{at} de brome. J'admettrai encore, dans ce dernier cas, que l'addition d'halogène a lieu en 1-4 sur le système de doubles liaisons conjuguées.

PARAMÉTHOXYPHÉNYLBENZOFULVÈNE DIBROMÉ.

2^g,3 de paraméthoxyphénylbenzofulvène sont dissous dans 50^g environ de chloroforme. J'introduis 1^g,6 de brome également dissous dans le chloroforme en maintenant la température du ballon à 0°. Lorsque cette quantité de brome est introduite, la liqueur prend une teinte rouge persistante.

Je lave à l'eau, au bicarbonate, et je sèche sur du sulfate de soude. Le bromure forme une huile qui, triturée avec de la ligroïne, ne tarde pas à cristalliser. Repris par un mélange d'éther et de ligroïne, le dibromure cristallise en petits prismes jaunâtres fusibles à 128°-130° (déc.).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ OBr ² .
Br pour 100.....	40,3	40,6

DIPHÉNYLBENZOFULVÈNE DIBROMÉ.

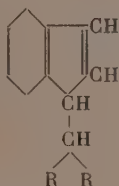
Ce composé s'obtient d'une façon identique au précédent. Il se présente sous forme de petits prismes fusibles à 96° (déc.) légèrement jaunes.

Analyse.

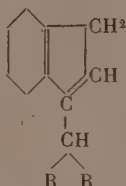
	Trouvé.	Calculé pour $C^{22}H^{16}OBr^2$.
Br pour 100	36,1	36,36

III. — Action du brome sur les benzofulvanes et isobenzofulvanes.

Nous avons vu que les benzofulvanes et isobenzofulvanes :



Benzofulvene.

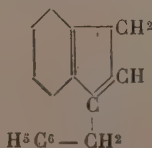


Isobenzofulvene.

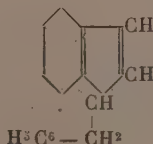
ne constituent pas un seul et même groupe de composés (p. 81), comme l'admet Thiele.

Il restait cependant à démontrer que, dans ces deux types de produits, la double liaison occupe effectivement la place que nous lui avons assignée. L'action du brome nous renseigne exactement à ce sujet.

Prenons tout d'abord les deux benzylindènes préparés, l'un par la méthode de Thiele (p. 73), l'autre par la méthode magnésienne (p. 75) :



I.

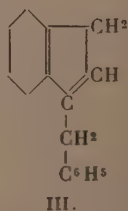
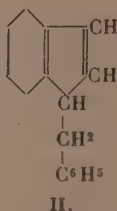
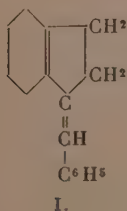


II.

Nous avons considéré le premier comme un γ -dérivé (formule I), et le second comme un α -dérivé (formule II).

Le benzylindène de Thiele (1^{mol}), soumis en solution chloroformique, à l'action du brome (2^{at}), absorbe ce métalloïde. La solution, d'incolore qu'elle était, vire au jaune et un dégagement régulier d'acide bromhydrique a lieu (^{1}). Il s'élimine ainsi 2^{mol} de HBr. Lorsqu'on a distillé le chloroforme et que l'on rectifie le résidu, il passe entre 190° et 195° , sous 13^{mm} , et ne tarde pas à cristalliser. Ce composé ne renferme naturellement plus de brome; il est jaune de chrome et fond à 88° . Il est identifié, par la preuve du mélange, avec le phénylbenzofulvène.

Il résulte de cette expérience curieuse que le benzylindène de Thiele a bien la forme d'un γ -dérivé. Sur les trois formules théoriquement possibles pour ce composé, une seule (formule III) permet d'expliquer ce départ d'acide bromhydrique avec régénération du phénylbenzofulvène :



Si, comme nous l'avons admis, le benzylindène préparé par la méthode magnésienne est bien un α -dérivé (formule II), il doit se comporter autrement vis-à-vis du brome.

(^{1}) Nous devons faire remarquer que Thiele (*Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 260) indique que le benzylindène absorbe par molécule 2^{at} de brome, et cependant il n'a pu obtenir un bromure cristallisé. Cet auteur ne signale pas de dégagement de HBr au cours de cette réaction.

Et en fait, il fixe 2^{at} de brome, pour donner un dibromure incolore qui n'est pas très stable et perd déjà un peu d'acide bromhydrique spontanément, sans que la solution se colore. Mais ce départ n'est nullement comparable à celui que nous avons observé dans le cas du benzy lindène de Thiele. Aussi, pour provoquer l'élimination complète de l'acide bromhydrique, ai-je traité le dibromure par de la pyridine. Mais, à la rectification, je n'ai obtenu que des résines provenant vraisemblablement de la polymérisation du carbure acétylénique ou allénique formé. En tous cas, je n'ai pas isolé de phénylbenzofulvène.

La différence de réactions entre ces deux benzy lindènes montre nettement leur différence de structure et justifie nos conceptions.

Les choses sont encore plus nettes dans le cas du diphénylbenzofulvane et du diphénylisobenzofulvane.

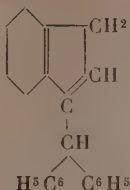
Le diphénylbenzofulvane $F = 160^{\circ}$, préparé par action du bromure du diphénylcarbinol sur le magnésien indénique, fixe, en solution chloroformique, 2^{at} de brome pour donner un dibromure incolore, bien cristallisé, fusible à 158° , quand on le projette sur le mercure, et à 162° lorsqu'on le dépose sur le bain de mercure avant la température de fusion.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Br pour 100.....	36,05	36,2

Le diphénylisobenzofulvane, au contraire, obtenu par hydrogénation à l'amalgame d'aluminium du diphénylbenzofulvène, soumis à l'action de 2^{at} de brome, perd quantitativement 2^{mol} d'acide bromhydrique, et l'on obtient le diphénylbenzofulvène : expérience explicable seulement en admettant, pour ce composé, la constitution d'un

indène γ -substitué :

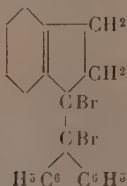


En résumé, cette action du brome sur les benzofulvanes et isobenzofulvanes montre nettement la différence de constitution de ces deux genres de composés et établit sans doute possible que l'hydrogénation des benzofulvènes par l'amalgame d'aluminium se fait, sur le système de doubles liaisons conjuguées, en position 1-4.

IV. — Action du brome sur les dihydrobenzofulvènes.

Le paraméthoxydihydrobenzofulvène fixe quantitativement 2^{at} de brome, mais je n'ai pu isoler le dibromure formé à l'état cristallisé, parce qu'il se résinifie rapidement.

DIBROMURE DU DIPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.



Le diphenyldihydrobenzofulvène fixe quantitativement 2^{at} de brome. La bromuration a été effectuée en solution chloroformique maintenue à 0°. Après élimination du dis-

solvant, j'obtiens un bromure fusible à 115°-117° (déc.). Recristallisé dans la ligroïne, il est bien incolore : mais il se teinte en jaune avec le temps.

Analyse.

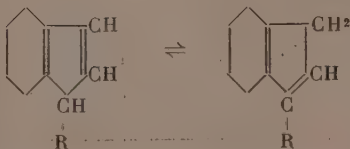
	Trouvé.	Calculé pour C ²² H ¹⁸ Br ² .
Br pour 100	36,2	36,2

CHAPITRE III.

Discussion de la théorie de l'oscillation de la double liaison indénique.

Maintenant que notre expérimentation est développée, il convient d'en extraire tous les arguments qui permettent de discuter la théorie de Thiele sur l'oscillation de la double liaison indénique. Mais il nous faut exposer en détail cette théorie, examiner sur quelle base elle est assise, puisque, dans notre Introduction et au cours de notre travail, nous n'en avons donné qu'une idée sommaire.

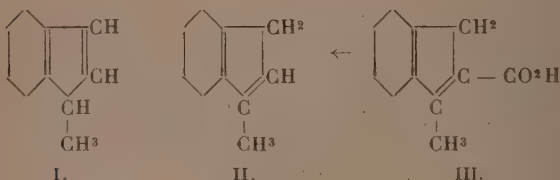
Thiele, en conclusion à ses recherches sur les dérivés indéniques, énonce que, *dans l'indène, la double liaison n'occupe pas une position fixe, mais oscille dans le cycle pentagonal*. De sorte qu'un indène α -substitué ne fait qu'un avec un indène γ -substitué, par suite de cette oscillation :



et les deux formules que voici ne constituent que la représentation des phases extrêmes du mouvement.

Thiele appuie cette théorie sur les considérations suivantes :

L' α -méthylindène (formule I) préparé par Marckwald ⁽¹⁾ par condensation de l'indène avec l'iodure de méthyle en présence de potasse, est identique au γ -méthylindène (formule II) obtenu par Roser ⁽²⁾ en distillant l'acide méthylindène carbonique (formule III) en présence d'alcalis :



Thiele ⁽³⁾ établit l'identité des deux composés par les arguments que voici :

a. La réaction colorée que donnent ces deux carbures avec l'acide sulfurique est la même ;

b. La fluorescence plus accentuée pour l'un des produits doit être due à une impureté ;

c. La différence basée sur l'étude des picrates ne peut être prise en considération à cause de l'instabilité de ces corps ;

d. Enfin, le méthylindène de Marckwald peut, comme celui de Roser, se condenser avec 1^{mol} d'aldéhyde, en présence d'éthylates alcalins, en donnant naissance au même produit.

De même, Thiele fait remarquer que l' α -benzylindène (ou du moins ce qu'il considère comme tel), préparé par

(1) *D. ch. G.*, 1900, p. 1504.

(2) *Ann. Chem.*, 1888, t. CCXLVII, p. 159.

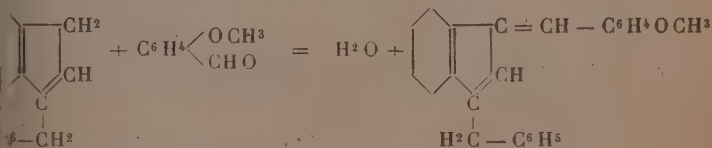
(3) *Ann. Chem.*, 1906, t. CCCXLVII, p. 254.

condensation du chlorure de benzyle avec l'indène sous l'influence des alcalis, peut, comme le γ -benzylindène obtenu par hydrogénation à l'amalgame d'aluminium du phénylbenzofulvène, se condenser avec 1^{mol} d'aldéhyde, en présence d'éthylates alcalins, pour donner un seul et même produit de condensation.

Le seul argument sérieux dans cet établissement de l'identité des deux corps est la condensation avec les aldéhydes sous l'influence des alcalis; or, on pouvait objecter que l'alcali isomérisait le dérivé α -indénique en dérivé γ .

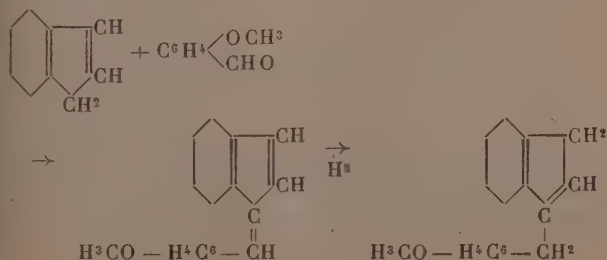
Thiele a bien prévu cette objection et l'a levée de la façon suivante :

Condensons le benzylindène avec l'aldéhyde anisique; nous obtenons une combinaison à laquelle l'analyse et le mode d'obtention permettent d'attribuer la formule :

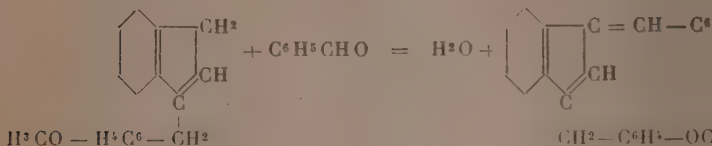


et Thiele l'appelle : *benzylanisylidène-indène*.

Si nous condensons maintenant l'indène avec l'anisal-déhyde, nous obtenons l'anisylidène-indène, qui, par réduction à l'amalgame d'aluminium, donne l'anisylindène :

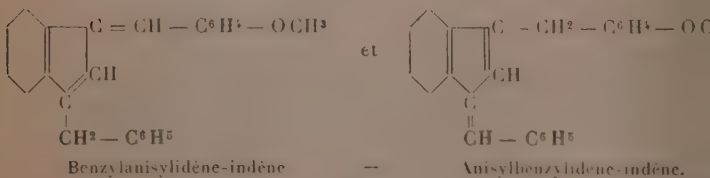


Ce dernier composé conduira, par condensation avec le benzaldéhyde, à l'anisylbenzylidène-indène :



En vertu de l'oscillation de la double liaison du cycle pentagonal, on doit s'attendre à ce que les produits de réduction par l'amalgame d'aluminium des deux composés benzylanisylidène-indène et anisylbenzylidène-indène soient identiques. Au contraire, si la double liaison indénique est fixe, ces composés seront différents. Or, il se trouve que les deux composés : benzylanisylidène-indène et anisylbenzylidène-indène sont déjà identiques entre eux.

Thiele considère la transposition de l'un des composés dans l'autre comme impossible; il conclut que les doubles liaisons du système sont en oscillation et que les positions extrêmes sont les suivantes :



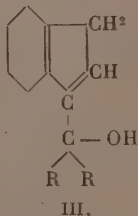
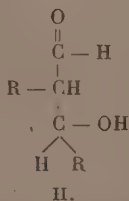
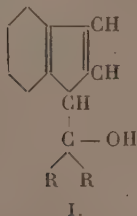
L'identification de ces deux composés a été établie par Thiele par la réaction colorée que donne l'acide sulfurique et par la fusion des deux composés ensemble (*preuve du mélange*).

Cette théorie de l'oscillation de la double liaison indénique semble ainsi bien fondée.

Cependant, au cours de mes recherches, un certain nombre de faits ne cadreraient pas avec elle; il vint d'autres

expériences qui suscitèrent le doute dans mon esprit et enfin des arguments décisifs qui m'ont permis d'infirmar la théorie du savant allemand.

En effet, les benzofulvanols possèdent, d'après leur mode même de formation, la constitution de dérivés α -indéniques (formule I) :



Beaucoup d'autres raisons conduisent à leur conserver cette formule.

Nous avons vu, en effet, que le diméthylbenzofulvanol, le phénylbenzofulvanol, le phénylméthylbenzofulvanol se dédoublaient à la distillation, en régénérant partiellement leurs constituants. Ils se comportent donc comme des aldols. Cela ne tiendrait-il pas à la similitude de structure de ces deux genres de composés?

Dans les aldols (formule II), l'hydroxyle est en position 3 par rapport à la double liaison carbone-oxygène; dans les composés α -indéniques, l'OH est également en position 3 par rapport à la double liaison carbone-carbone.

De plus, la forme de dérivés α -indéniques permet d'interpréter la déshydratation facile de nos carbinols avec génération des fulvènes.

Cependant, nous avons vu que nos benzofulvanols se comportent comme dérivés γ -indéniques lorsque nous les condensons avec un aldéhyde sous l'influence de la potasse méthylalcoolique, et, dans ce cas, nous devons leur attribuer la formule III.

J'ai remis en question l'isomérisation possible des benzofulvanols sous l'influence des agents alcalins, et j'ai tenté de les isoler sous les formes α et γ .

Mais le paraméthoxyphénylbenzofulvanol, soumis à l'action de la potasse ou de l'amidure de sodium, se déshydrate simplement.

Par contre, nous avons vu que le diméthylbenzofulvanol liquide se transforme en diméthylbenzofulvanol solide sous l'action de l'acide chlorhydrique, puis de la pyridine. La même transformation a lieu, et beaucoup plus simplement, sous l'influence de la potasse.

Les produits d'oxydation établissent nettement la constitution des deux produits, et là nous obtenons les deux formes α et γ bien distinctes.

Dans le cas des benzyliindènes, nous avons également isolé les deux isomères : l'un, liquide, préparé par la méthode magnésienne; l'autre, solide, préparé par la méthode de Thiele-Weissberger.

Le premier devait être considéré comme la forme α , le second comme la forme γ . Ici encore, on isomérisise facilement par la potasse la forme α en γ . De plus, l'action du brome montre que le benzyliindène solide est bien un dérivé γ .

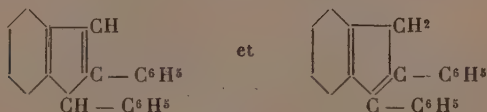
Le cas des diphénylbenzofulvane et isobenzofulvane que nous avons isolés tous deux cristallisés est plus topique encore.

Tout récemment, M^{lle} Rebecca Grinberg ⁽¹⁾ a fait connaître des résultats qui s'accordent complètement avec ceux que nous venons d'exposer et que nous avions en mains depuis longtemps, mais dont la publication n'a été retardée que par des causes indépendantes de notre volonté. Nous avons d'ailleurs, il y a plusieurs années déjà, fait allusion aux recherches entreprises sur ce point,

(1) Thèse d'Université - Grenoble, 1914.

notamment dans un Mémoire présenté au Congrès de l'A. F. A. S., à Dijon, en 1911 (p. 191 du volume), et dans une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* en 1912 (t. CLIV, p. 364), publiés en collaboration avec M. Grignard.

M^{lle} Rebecca Grinberg a isolé deux diphénylindènes isomères :



le premier transformable dans le second sous l'action de la potasse.

En somme, il ne peut plus être question de l'oscillation de la double liaison dans le noyau indénique.

Comment expliquer alors les expériences de Thiele sur lesquelles cette théorie repose?

Très simplement. En effet, les méthylindènes de Marckwald et de Roser ne peuvent être qu'identiques puisqu'ils sont préparés tous deux en présence d'alcalis, et nous savons qu'en présence de ce réactif il ne peut exister que le dérivé γ .

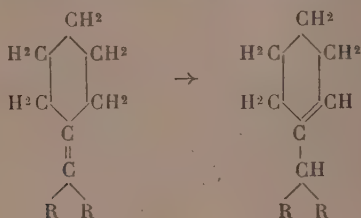
D'autre part, le benzy lindène, préparé par condensation du chlorure de benzyle avec l'indène sous l'action de la potasse, est pour la même raison un dérivé γ et il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il soit identique avec le benzy lindène obtenu par hydrogénation du benzy lidène-indène à l'amalgame d'aluminium. Nous avons vu, en effet, que cette hydrogénation a lieu en 1-4 et donne des indènes γ -substitués.

Il reste à expliquer l'identité du benzy anisylidène-indène et de l'anisylbenzy lidène-indène.

Mais remarquons que, dans ce cas, il y a en réalité quelque chose de plus que l'oscillation de la double liaison

indénique dans le cycle pentagonal. Il y a oscillation des deux doubles liaisons, avec cette particularité que l'une primitivement nucléaire devient intra-nucléaire et inversement.

Or, Wallach ⁽¹⁾ a étudié ces transpositions de double liaison dans les corps du type cyclohexène substitué :



et ce savant a montré qu'elles n'avaient lieu que sous l'action des acides forts et ne constituaient pas, par conséquent, dans cette série tout au moins, un phénomène d'oscillation.

Il m'a été donné d'observer une transposition du même genre dans la série indénique, et j'aboutis aux mêmes conclusions que Wallach.

Aussi, pour expliquer l'identité des deux produits de Thiele, pourrait-on admettre avec plus de vraisemblance que la potasse isomérise une forme dans l'autre, sans qu'il nous soit possible cependant, jusqu'à présent, de préciser dans quel sens se fait l'isomérisation.

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1908, t. CCCLX, p. 26.

(A suivre.)

TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DES PRÉCIPITÉS ;

PAR M. A. VILLIERS.

Je me propose, en y ajoutant quelques faits nouveaux et en rectifiant quelques erreurs de détail, de réunir ici un certain nombre d'observations faites depuis une vingtaine d'années sur les transformations que peuvent subir les précipités et qui ont été l'objet de communications diverses.

Ces transformations correspondent à des condensations successives, manifestées par les changements dans les propriétés physiques des précipités et quelquefois aussi par les réactions spéciales qu'ils peuvent produire dans les états de condensation les moins avancés.

Outre cet intérêt théorique, l'étude des conditions dans lesquelles elles se produisent présente un grand intérêt pratique en analyse, la séparation des précipités par lavage et filtration étant d'autant plus facile que leur condensation est plus dense. D'autre part, dans la séparation des métaux, les réactions que les corps sont capables de produire, avant d'avoir éprouvé cette condensation, peuvent quelquefois être utilisées, tandis que d'autres fois, au contraire, elles peuvent apporter une cause d'erreur dans cette séparation.

ÉTATS PROTOMORPHIQUES.

Lorsqu'un corps insoluble se produit sous la forme d'un précipité, il n'acquiert, en général, ses propriétés définitives qu'après avoir éprouvé une ou plusieurs transforma-

tions, correspondant très probablement à des condensations accompagnées de dégagement de chaleur, souvent manifestées par des phénomènes de cristallisation, ou, tout ou moins, par une modification marquée dans son état physique. Ces condensations entraînent aussi, le plus souvent, une déshydratation plus ou moins complète.

Tantôt ces transformations sont immédiates et ne peuvent être constatées dans le calorimètre, mais elles sont indiquées par les réactions chimiques que le corps peut produire au moment de sa formation et qu'il ne produit plus, une fois formé. Tantôt elles ne se font que lentement, soit en quelques minutes, et peuvent, dans ce cas, être manifestées par le dégagement de chaleur qui se poursuit après que les corps constituant le système primitif ont été mis en présence, soit pendant plusieurs jours, plusieurs mois, plusieurs années, c'est-à-dire pendant un temps trop long pour qu'on puisse observer directement le dégagement de chaleur qui leur correspond. Dans ce dernier cas, qui est celui d'un grand nombre d'oxydes et de sulfures précipités, on pourra, à un moment quelconque, avoir une idée de l'état actuel du corps, soit par les quantités de chaleur qui se dégagent, lorsqu'on l'amène à un état final déterminé, soit par les différences que l'on observe dans les propriétés chimiques et physiques.

Comme premiers exemples, on peut citer les oxydes tels que l'*alumine*, le *sesquioxyde de chrome*. Les transformations qu'ils peuvent subir se manifestent, en particulier, par la résistance de plus en plus grande qu'ils présentent à l'action des acides. Par calcination, elles sont immédiates, à une température déterminée; mais elles se produisent aussi à la température ordinaire. Si, en effet, on laisse ces oxydes en contact avec les liqueurs d'où on les a précipités, ou avec l'eau de lavage, on constate qu'à cette

température ils se condensent peu à peu et deviennent de plus en plus difficilement attaquables par les acides. Mais, pour ces oxydes, la modification ne se produit à froid que très lentement et dure un nombre considérable d'années. Nous verrons que pour d'autres corps elle est beaucoup plus rapide. Souvent même, elle suit immédiatement la formation du précipité.

Quelle que soit la durée de leur transformation, les corps, sous leur état de condensation le moins avancé, possèdent une énergie supplémentaire correspondant à la quantité de chaleur qui serait dégagée par suite de leur condensation et sont susceptibles de produire des réactions qu'ils sont impuissants à reproduire une fois qu'ils ont perdu cette énergie après leur changement d'état.

Cet état primordial des corps était autrefois admis, surtout pour les corps simples, tels que l'hydrogène. On le désignait sous le nom d'*état naissant*, mot impropre, puisqu'il peut subsister pendant un temps quelquefois très considérable dans les corps composés. J'ai proposé de le remplacer par l'*état protomorphique*. Il correspond souvent à plusieurs états de condensation successifs.

Les théories thermochimiques ont écarté l'hypothèse de l'existence des corps à l'état naissant, et l'on a cru trouver une explication des propriétés particulières qu'ils possèdent au moment de leur formation, en admettant que l'énergie représentée par la chaleur de formation des composés produits simultanément intervenait dans les phénomènes observés. Cette explication, spécieuse au premier abord, devient tout à fait invraisemblable lorsqu'on l'examine de près, et il n'est nullement démontré, il est même, très probablement, tout à fait inexact qu'il existe aucune relation entre la chaleur correspondant à la réaction génératrice des corps et entre les réactions que ces derniers peuvent produire au moment de leur formation.

Lorsqu'une hydrogénation, par exemple, est produite par l'hydrogène naissant, hydrogénation qu'on n'obtiendrait pas par l'action d'un courant de gaz hydrogène, on fait intervenir dans l'explication du phénomène la chaleur correspondant à la formation du sulfate de zinc, de l'hydrate de potasse, etc., suivant que l'hydrogène est obtenu par l'action du zinc sur l'acide sulfurique, de l'eau sur l'amalgame de sodium, etc. Si, au lieu de mettre les éléments générateurs de l'hydrogène en contact avec la solution à hydrogéner, on les plaçait encore dans cette solution, mais en les isolant par un vase et en faisant barboter dans la solution le gaz dégagé, ou, plus simplement, si l'on fournissait à la solution traversée par le courant gazeux, au moyen d'une source de chaleur quelconque, une quantité de chaleur équivalente à celle qui se dégage de l'appareil à hydrogène, ce gaz n'exercerait plus aucune action. On objectera que le contact peut être nécessaire entre les éléments générateurs de l'hydrogène et le corps à hydrogéner. Mais il est facile, dans les mêmes conditions de contact, de produire des réactions juxtaposées pouvant dégager des quantités de chaleur aussi considérables qu'on le voudra; par exemple, dans la solution à hydrogéner, traversée par un courant d'hydrogène, de saturer de l'acide sulfurique par de la baryte, de l'acide chlorhydrique par de la potasse, et personne ne pourra supposer un instant que cette production de sulfate de baryte ou de chlorure de potassium puisse déterminer d'une manière quelconque l'hydrogénation. Mais, objectera-t-on encore, de telles réactions seraient absolument distinctes de cette hydrogénation. Les réactions qui servent à préparer l'hydrogène naissant ne sont pas moins étrangères à la réaction qui fixe l'hydrogène sur le corps à hydrogéner. Peut-être pourrait-on supposer que la chaleur dégagée par la production de l'hydrogène interviendrait si l'hydrogénation du corps était une condition

de cette production; c'est-à-dire, si les deux réactions étaient liées entre elles; mais il n'en est rien; l'hydrogène ne se produirait pas moins en l'absence de corps à hydrogéner, de sel ferrique à réduire en sel ferreux, de glucose à transformer en mannite, etc., et la chaleur de formation du sulfate de zinc, de l'hydrate de soude dans les hydrogénations par le zinc et l'acide sulfurique, par l'amalgame de sodium, ne peut pas plus être invoquée que celle du sulfate de baryte, du chlorure de potassium, dans les réactions que l'on pourrait produire simultanément.

Dans la plupart de ces réactions hydrogénantes, une partie et souvent presque la totalité de l'hydrogène se dégage à l'état gazeux et ne concourt pas à l'hydrogénation. Il n'en serait pas évidemment ainsi, sauf dans quelques cas limites exceptionnels, s'il s'agissait d'un ensemble de réactions correspondant à une somme algébrique de quantités de chaleur. Si l'on n'utilise qu'une fraction souvent très faible de l'hydrogène, c'est parce que ce gaz à l'état naissant se transforme d'une manière à peu près immédiate et que la plus grande partie se dégage sans avoir pu exercer son action réductrice avant cette transformation. Nous verrons que des faits analogues peuvent se produire dans le cas des précipités, notamment dans le cas du sulfure de platine.

Mais, pourra-t-on objecter enfin, la possibilité de cette transmission d'énergie par la production de réactions étrangères n'est-elle pas démontrée par la formation de toute une série de composés dits *endothermiques*, qui se décomposent en dégageant de la chaleur et, par suite, n'ont pu se former que par la production simultanée de composés *exothermiques*, dont une partie de la chaleur de formation a apporté une énergie étrangère aux éléments des composés *endothermiques*? Le cas n'est plus le même. Lorsqu'on prépare, par exemple, de l'eau oxygénée par l'action de l'acide chlorydrique sur le bioxyde de baryum,

la production du chlorure de baryum nécessite la production simultanée, soit d'eau et d'oxygène (ce qui serait conforme au principe du travail maximum, si souvent contredit par l'expérience), soit d'eau oxygénée. Il n'en est pas de même pour les réactions diverses que l'on peut faire produire aux corps à l'état naissant. Mais on peut répondre d'une seconde façon à cette dernière objection, en admettant que l'existence des composés endothermiques n'est qu'une hypothèse fautive fondée sur une interprétation inexacte des observations calorimétriques. C'est probablement sous leurs états protomorphiques que sont combinés les éléments des composés prétendus endothermiques, qui seraient, au contraire, de véritables composés exothermiques, si l'on tient compte de leur constitution véritable. Ces corps, de la production desquels les théories thermochimiques donneraient une explication trop simpliste, seraient formés avec production et non avec absorption de chaleur; mais leur chaleur de formation serait inférieure à la chaleur dégagée par les transformations éprouvées par leurs éléments après leur mise en liberté et la différence représenterait ce que l'on regarde comme leur chaleur de décomposition.

Lorsque les transformations éprouvées par les corps à partir de l'état naissant ne sont pas immédiates, ce qui nous force à revenir aux corps composés, et en opérant dans les conditions où ils présentent quelque stabilité sous leurs états protomorphiques, il est facile de montrer, en faisant simplement varier plus ou moins la durée des réactions, que l'on peut faire varier en même temps les produits obtenus, tout en laissant les mêmes proportions entre les composants. C'est ce que l'on peut constater si l'on précipite certains sulfures métalliques dans une liqueur contenant un excès d'alcali. Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, le sulfure métallique forme

ou non une combinaison soluble avec le sulfure alcalin ou le sulthydrate de sulfure, suivant qu'après l'avoir précipité, on continue l'action du gaz sulfhydrique, ou que l'on attend un intervalle de temps, variable suivant les conditions dans lesquelles on opère, après lequel le sulfure ne se dissout plus dans le sulfure alcalin. On ne peut expliquer la différence des résultats obtenus qu'en faisant intervenir une transformation moléculaire du précipité, avec une perte d'énergie correspondante.

Le sulfure de zinc, comme nous le verrons plus loin, peut être maintenu pendant un temps plus ou moins long à l'état protomorphique, et cela nous permettra d'étudier les conditions qui peuvent influencer sur cette transformation. Mais, dans d'autres cas, la transformation est tellement rapide que les états protomorphiques ne peuvent être indiqués que par les réactions qu'ils peuvent produire au moment de leur formation et qu'ils ne peuvent plus produire aussitôt après. Le mot d'*état naissant* est alors applicable sans restriction.

Tel est le cas du sulfure de platine, de fer, de nickel, etc. Encore verrons-nous que, même pour ces métaux, la transformation des sulfures, au moment de leur formation, n'est pas toujours absolument instantanée.

Je vais passer en revue les divers sulfures métalliques dont j'ai étudié les transformations, manifestées tantôt uniquement par des différences de propriétés physiques, tantôt par les réactions particulières que ces sulfures peuvent produire sous leurs états protomorphiques.

Sulfure d'antimoine. — Le sulfure d'antimoine Sb^2S^3 , obtenu par précipitation, étant desséché et chauffé à l'abri de l'air, perd de l'eau et se transforme brusquement, à une température déterminée, en sulfure noir, analogue au sulfure naturel. Cette transformation se produit, mais très lentement, lorsqu'on laisse le précipité en contact avec la

liqueur ou avec l'eau de lavage. De même que nous le verrons pour les transformations des autres précipités, elle est plus rapide en présence d'un acide ⁽¹⁾, ou de sels étrangers. Elle est terminée à 100° (en vases scellés) après 5 heures, avec de l'eau contenant $\frac{1}{10}$ d'acide chlorhydrique en volume; après 9 heures, avec $\frac{1}{20}$ d'acide chlorhydrique; après 20 heures, dans une solution saturée à 100° de AzH^4Cl ; après deux jours, dans une solution de ce sel saturée à 20°; après 4 ou 5 jours, dans une solution au dixième; après 8 jours dans de l'eau pure.

A la température ordinaire, cette transformation est encore beaucoup plus lente. Elle se produit après plusieurs mois dans une liqueur acide et seulement après plusieurs années dans de l'eau contenant des sels étrangers. Dans l'eau pure, la transformation ne peut être observée qu'après une quinzaine d'années.

Sulfure de platine. — Lorsqu'il est à l'état protomorphique, le sulfure de platine est complètement soluble dans les sulfures alcalins. Mais dans un état de condensation plus avancé, il est tout à fait insoluble. La transformation du sulfure soluble en sulfure insoluble se produit dès la température ordinaire, immédiatement après sa formation. Cependant, elle n'est pas tout à fait instantanée. C'est ainsi que, comme M. Riban l'a constaté, si l'on verse rapidement une solution de chlorure de platine dans un excès de sulfure alcalin, une partie sensible du sulfure de platine reste dissoute. Mais le sulfure alcalin ne dissout pas le sulfure de platine une fois formé, quelque récent que soit ce dernier.

L'existence du sulfure de platine à l'état protomorphique peut être très nettement manifestée de la manière suivante : si, dans une dissolution de chlorure de platine additionnée d'un excès de soude caustique, on fait passer

⁽¹⁾ La transformation à chaud de Sb^2S^3 , en liqueur acide, a été déjà signalée plusieurs fois.

de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation de la soude, la *totalité* du platine reste en dissolution, sous la forme de sulfosels, en donnant une liqueur limpide, d'une couleur brun clair, puis verte. On pourrait supposer que la chaleur de formation du sulfure alcalin intervient dans la production de ces sulfosels. Mais nous verrons qu'une réaction analogue peut être observée avec le zinc et, dans ce cas, il est facile de démontrer que cette explication n'est pas admissible. Il est donc naturel de penser que, pour le platine de même que pour le zinc, la production des sulfosels ne doit être attribuée qu'à l'état de condensation peu avancé du sulfure de platine naissant.

La transformation de la variété soluble dans les sulfures alcalins et de la variété insoluble n'est pas la seule que le sulfure de platine puisse subir, et il paraît exister plusieurs états de condensation successifs de la variété insoluble. La condensation est facilitée par la chaleur et surtout par l'acidité des liqueurs. Aussi doit-on, pour obtenir une précipitation nette et rapide du platine par l'hydrogène sulfuré, faire passer ce gaz dans la liqueur chaude et surtout acidifiée par une quantité notable d'acide.

Sulfure de fer. — Les deux sulfures précédents nous ont donné un exemple, le premier, d'une transformation très lente, le second, d'une transformation presque immédiate. Le sulfure de fer se transforme d'une façon tout à fait instantanée, et l'on ne peut constater l'existence du sulfure de fer protomorphique que par une réaction qu'il peut donner à l'état naissant :

Le sulfure de fer est insoluble dans les sulfures alcalins. On peut cependant, en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution d'un sel ferrique additionnée d'acide tartrique (pour empêcher la précipitation par les

alcalis) et d'un excès de soude et *suffisamment diluée*, obtenir un composé complètement soluble, analogue à celui que forme le platine en solution alcaline. La solution a une couleur verte très intense, semblable à celle des manganates alcalins. Cette réaction est la plus sensible du fer. On obtient ainsi une coloration intense avec une liqueur ne contenant qu'un dix-millième de fer, très marquée avec un cent-millième et encore nette avec un millionième.

Sulfures de nickel et de cobalt. — Les sulfures de nickel et de cobalt précipités sont fort difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique, même lorsque celui-ci est employé dans un état de concentration tel qu'il puisse facilement dissoudre les sulfures des métaux, tels que l'antimoine, l'étain, le bismuth, le plomb, le cadmium, le cuivre, dont les sels sont complètement précipitables, en solution acide diluée, par l'hydrogène sulfuré. Il y a là une contradiction avec ce fait, que les solutions des sels neutres de nickel et de cobalt à acides minéraux ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, dans les conditions où l'on obtient la précipitation des métaux précédents.

Cette contradiction s'explique si l'on admet que les sulfures de nickel et de cobalt, au moment de leur mise en liberté, se produisent sous un état différent de celui sous lequel nous les connaissons. Ils seraient, sous cet état, attaquables par les acides, comme l'est le sulfure de zinc; plus facilement même, car les sels de zinc à acides minéraux sont partiellement précipitables par l'hydrogène sulfuré, dans des conditions d'acidité pour lesquelles on ne constate aucune précipitation immédiate des sels de nickel et de cobalt; mais ils éprouveraient de suite une condensation, comparable à celle produite par la calcination

sur l'alumine et le sesquioxyde de chrome précipités et c'est à cette transformation moléculaire qu'ils devraient leur insolubilité relative, de même que l'alumine et le sesquioxyde de chrome perdent, par la calcination, la propriété de se dissoudre dans les acides. Mais la transformation subie par les sulfures de nickel et de cobalt se ferait d'une manière trop rapide pour que nous puissions constater les propriétés physiques de ces sulfures, au moment où ils existeraient sous un état comparable à celui des deux sesquioxydes précipités, avant que ces derniers n'aient été transformés à la suite d'une élévation de température.

L'insolubilité des sulfures de nickel et de cobalt dans l'acide chlorhydrique et la non précipitation, dans les conditions ordinaires, des sels à acides minéraux de ces deux métaux donnent donc un premier argument en faveur de l'existence de leurs sulfures sous un état proto-morphique.

On peut tirer un second argument des faits curieux observés, en 1882, par M. Baubigny (*C. R. Acad. Sc.*, t. XCIV, p. 961, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715; t. XCV, p. 34). Tandis qu'une solution de sulfate neutre de nickel ne donne pas de précipité immédiat par l'action de l'hydrogène sulfuré, on constate que cette précipitation commence à se produire cependant dès la température ordinaire, mais avec une lenteur extrême; elle est à peine complète au bout d'un mois. La précipitation est activée par une élévation de température. Elle a lieu, même en présence d'un léger excès d'acide sulfurique. Enfin, *la précipitation ne dépend pas de la dilution de la liqueur*, contrairement à ce qui a lieu pour les sels de zinc. Pour ces derniers, en effet, les proportions de sulfure précipité augmentent rapidement avec la dilution.

On peut donner de ces faits l'explication suivante, qui

me paraît plus vraisemblable que celle qui a été donnée par M. Baubigny (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 166, 1895) :

Une solution de sulfate de zinc, neutre ou très légèrement acidifiée, étant soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, on observe une précipitation immédiate, qui se poursuit jusqu'à ce que la proportion d'acide sulfurique mis en liberté par suite de cette séparation corresponde à un équilibre déterminé par le degré primitif d'acidité et variable par suite avec la dilution.

Il est probable qu'il se produit tout d'abord avec les sels de nickel un phénomène semblable, avec mise en liberté de sulfure ou de sulphydrate de sulfure. Ce dernier étant plus attaquant, au moment de sa formation, que le sulfure de zinc, il en résulte que l'équilibre qui tend à se produire ne doit correspondre qu'à une mise en liberté de sulfure ou de sulphydrate de sulfure infiniment faible et à peu près inappréciable. Le sulfure éprouve ensuite une transformation spontanée correspondant à une condensation moléculaire simple, ou à une condensation accompagnée d'une perte d'eau ou d'hydrogène sulfuré, qui le soustrait à l'action de l'acide dilué, de sorte que l'équilibre rompu tend à se rétablir. De là résulte une élimination lente du métal, qui se poursuit, quelle que soit la dilution primitive de l'acide, vu la stabilité relative du sulfure résultant de la condensation et de sa résistance aux acides, même concentrés. Le sulfure de zinc, au contraire, même s'il a subi lui-même une transformation de même ordre, reste, après cette transformation et dans l'état où nous le connaissons, facilement attaquant par les acides, de sorte que, pour les sels de zinc, l'équilibre s'établit d'une manière définitive et dépend directement de la proportion d'acide libre contenu dans la liqueur, c'est-à-dire de la dilution de cette dernière. Il serait, d'autre part, plus difficilement attaquant par les acides, sous

sa forme primitive, que le sulfure de nickel ; c'est pourquoi la précipitation des sels de zinc serait plus rapide et l'équilibre atteint d'une manière presque immédiate.

Sulfure de nickel. — Enfin, une réaction analogue à celle que j'ai indiquée plus haut pour le platine et pour le fer donne une troisième preuve de l'existence du sulfure de nickel à l'état protomorphique.

Si l'on met en présence un précipité de sulfure de nickel et du sulfure d'ammonium sulfuré, il se produit une dissolution partielle, manifestée par la coloration de la liqueur, après filtration. La coloration est assez intense si le sulfure d'ammonium est fortement chargé de soufre ; mais, si le réactif est absolument exempt de soufre et si l'on évite l'accès de l'air pendant la filtration, la totalité du sulfure reste sur le filtre et la liqueur filtrée est incolore.

Il en est de même avec le sulfhydrate de sulfure d'ammonium, avec les dissolutions de sulfure de sodium et de sulfhydrate de sulfure de sodium.

Il est facile, cependant, d'obtenir une liqueur exempte de soufre et contenant en dissolution la *totalité* du métal. Si l'on verse, en effet, dans la solution d'un sel de nickel un excès de soude caustique, après y avoir ajouté une quantité d'acide tartrique suffisante pour empêcher la précipitation de l'oxyde de nickel par la soude (la potasse précipiterait plus ou moins l'oxyde de nickel, malgré la présence de l'acide tartrique), l'hydrogène sulfuré n'y précipite plus le nickel, mais le sulfure qui se produit reste dissous dans le sulfure de sodium ou dans le sulfhydrate de sulfure de sodium, même après que l'on a fait passer le gaz sulfhydrique jusqu'à refus. On obtient ainsi une liqueur, non plus colorée plus ou moins en brun, mais noire, qui traverse le filtre sans laisser de résidu. Si, avant de faire passer l'hydrogène sulfuré, on a

soin de diluer avec un grand volume d'eau, on peut suivre facilement les changements de couleur de la liqueur, qui reste parfaitement limpide ⁽¹⁾.

L'acide tartrique ajouté au sel de nickel n'a ici, de même que dans l'expérience analogue avec les sels de fer, d'autre rôle que d'empêcher la précipitation de l'oxyde de nickel. On peut, du reste, constater des faits analogues en traitant immédiatement par l'hydrogène sulfuré l'oxyde de nickel précipité par un excès de soude; le sulfure de nickel produit se dissout encore en proportion sensible dans le sulfure alcalin.

Il n'en est pas de même, si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution ammoniacale d'oxyde de nickel. Le sulfure métallique formé ne se dissout partiellement que si l'oxygène de l'air intervient en mettant du soufre en liberté. Si l'on évite le contact de l'air, le sulfure d'ammonium ou le sulfhydrate de sulfure ne dissout pas la moindre quantité de sulfure de nickel et la liqueur filtrée est incolore. Le sulfure de nickel, au moment de sa formation, est donc soluble dans le sulfure de sodium, mais non dans le sulfure d'ammonium, de même que l'alumine précipitée se dissout dans les alcalis et est insoluble dans l'ammoniaque.

On voit qu'au moment de sa formation, le sulfure de nickel se comporte, vis-à-vis du sulfure de sodium, autrement que le sulfure précipité, et cette différence de propriétés peut être expliquée par une modification moléculaire qui se produirait d'une manière presque immédiate. Cependant, quelle que soit la rapidité avec laquelle

⁽¹⁾ M. G. Chesneau (*C. R. Acad. Sc.*, t. CXXIII, p. 1068) a trouvé des résultats qui lui paraissent différents des miens. Ses essais sur la solubilité des sulfures de nickel et de cobalt, qui, du reste, me paraissent contestables sur divers points, n'ont aucun rapport avec mes expériences.

le sulfure de nickel serait ainsi transformé, on peut encore manifester de la manière suivante cette transformation :

Si, dans deux volumes égaux d'une solution d'un sel de nickel, on verse le même excès de soude saturée par l'acide sulfhydrique, on obtient des résultats différents, suivant que cette addition est faite lentement, ou que l'on fait brusquement le mélange. Dans ce dernier cas, la liqueur filtrée est très colorée; dans le premier cas, le sulfure de nickel reste en presque totalité sur le filtre et le liquide est peu coloré, d'autant moins que le mélange a été fait plus lentement.

La vitesse avec laquelle se produit la transformation moléculaire du sulfure de nickel augmente avec la température; elle peut devenir assez grande pour que la dissolution dans le sulfure alcalin soit incomplète. Si l'on fait passer l'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel de nickel additionnée d'acide tartrique et de soude, comme plus haut, en opérant, non plus à la température ordinaire, mais à l'ébullition, la majeure partie du sulfure de nickel se précipite et la liqueur est peu colorée. Cependant la dissolution que l'on obtient à froid jouit d'une grande stabilité et l'on peut la chauffer indéfiniment sans déterminer la séparation du sulfure métallique.

L'addition d'un léger excès d'acide détermine la précipitation complète du sulfure de nickel dissous dans le sulfure alcalin.

Sulfure de cobalt. — Le sulfure de cobalt précipité ne se dissout pas dans les sulfures et sulfhydrates de sulfure d'ammonium ou de sodium. Ce n'est que lorsque ces derniers contiennent en dissolution une grande quantité de soufre que l'on peut constater une légère coloration brune de la liqueur filtrée qui contient alors des traces de cobalt.

Si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'un sel de cobalt (bien exempt de nickel) additionnée d'acide tartrique et d'un excès de soude, le cobalt se précipite complètement à l'état de sulfure et l'on constate que, si l'on fait passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, la liqueur séparée du précipité par filtration est complètement incolore (si l'on évite l'accès de l'air), et ne renferme pas de cobalt.

On peut conclure de ce dernier fait, ou bien que le sulfure de cobalt, au moment même de sa formation, est incapable de se dissoudre, ainsi que cela a lieu pour le sulfure de nickel, dans le sulfure alcalin, ou bien qu'il se transforme en sa modification définitive avec une vitesse telle qu'il échappe à l'action de ce dernier. Cette deuxième conclusion paraît confirmée par ce fait, qu'à partir d'une dilution très considérable correspondant à 3^{es} ou 4^{es} de cobalt pour 1^e, on observe encore, si l'on n'a pas ajouté un trop grand excès de soude, les mêmes phénomènes qu'avec le nickel, le sulfure de cobalt se dissolvant encore complètement dans le sulfure alcalin, en formant un liquide coloré, stable, même à l'ébullition. Or, comme nous le verrons plus loin, la dilution des liqueurs est une des conditions qui ralentissent les condensations des précipités.

Sulfure de zinc. — Ce sulfure présente pour nous un grand intérêt. Il peut, en effet, éprouver des transformations qui ne sont pas immédiates ou presque immédiates comme celles des sulfures de platine, de fer, de nickel et de cobalt; elles sont cependant beaucoup plus rapides que celles du sulfure d'antimoine qui se produisent si lentement. Le sulfure de zinc se prêtera donc plus facilement que les précédents à l'étude des conditions qui peuvent influencer sur les condensations des précipités.

En second lieu, nous verrons que la nature du précipité de sulfure de zinc dépend de celle du composé de zinc

dissous dans la liqueur primitive et qu'il existe deux sortes de sulfures qui, dans les divers états de condensation sous lesquels chacun d'eux peut exister, sont cependant tout à fait distincts l'un de l'autre.

L'existence du sulfure de zinc sous un état protomorphique peut, de même que pour certains des sulfures précédents, être encore manifestée par l'action des sulfures alcalins.

Thomsen (*Deutsche chemische Gesellschaft*, 1878, t. XI, p. 2044) a montré que le sulfure de sodium donne, avec une solution de sulfate de zinc, un précipité de sulfure de zinc; que, si l'on remplace le sulfure alcalin par le sulfhydrate de sulfure, le sulfure de zinc se forme encore, si l'on emploie ce dernier en quantité équivalente; mais que, si l'on verse le double de sulfhydrate de sulfure, on n'obtient pas de précipité, mais une liqueur limpide ou opalescente, qui fournit un précipité de sulfure de zinc ou de sulfhydrate, lorsqu'on ajoute soit de la soude, soit un acide.

La combinaison soluble du sulfure de zinc et du sulfhydrate de sulfure alcalin, comparable à celle de l'oxyde de zinc et de l'hydrate de potasse, peut être produite encore plus nettement de la manière suivante :

Si dans la liqueur alcaline obtenue en versant une dissolution de sulfate de zinc dans de la soude, jusqu'à ce que l'oxyde de zinc cesse de se redissoudre, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, on constate que les premières bulles de gaz déterminent la précipitation du zinc à l'état de sulfure. Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, ce précipité se redissout et l'on obtient, en quelques instants, une liqueur complètement limpide, pourvu que la dilution soit assez grande, par exemple avec une liqueur préparée avec des solutions de soude et de sulfate de zinc à 10 pour 100 et diluée ensuite au dixième. Les

acides et les alcalis dilués y précipitent encore du sulfure de zinc; la même précipitation se produit à l'ébullition avec perte d'hydrogène sulfuré. Il s'agit donc bien d'une combinaison de sulfure de zinc et de sulfhydrate de sulfure de sodium.

Il est facile de montrer, en ne modifiant que très légèrement les conditions de l'expérience précédente, que le sulfure de zinc récemment précipité subit une transformation.

Si, en effet, après avoir fait passer les premières portions d'hydrogène sulfuré, de manière à précipiter le sulfure de zinc, on ne prolonge pas l'action du courant gazeux, et si l'on abandonne le mélange à la température ordinaire, après avoir soigneusement bouché le vase dans lequel on a effectué la précipitation, de manière à éviter l'accès de l'air, on constate qu'au bout de quelques heures le sulfure de zinc n'est plus susceptible de se redissoudre par l'action d'une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré, quel que soit le temps pendant lequel on fait passer ce gaz dans la liqueur.

Cette transformation, du reste, peut être observée au microscope, comme nous le verrons plus loin.

Elle peut être lente, ou rapide, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

Influence de la température. — Une dissolution alcaline d'oxyde de zinc contenant un aussi faible excès que possible de soude a été, après dilution, précipitée à froid par l'hydrogène sulfuré, en évitant la redissolution du sulfure de zinc. Le sulfure ainsi produit a été chauffé au bain-marie, pendant une minute environ, avec le liquide dans lequel il s'était formé, à des températures comprises entre 70° et 100°. Dans ces conditions, il s'est transformé en sulfure insoluble dans un excès d'hydrogène sulfuré, quel que soit le temps pendant lequel on a prolongé l'action de ce gaz.

Il faut remarquer cependant que, malgré la vitesse de transformation pendant cet intervalle de température, cette transformation n'est pas instantanée; c'est ce que l'on peut démontrer en faisant passer, dès le début et sans interruption, l'hydrogène sulfuré très rapidement dans la liqueur préalablement chauffée. On observe alors la redissolution du précipité jusqu'à des températures voisines de 100° .

Cette transformation, qui se fait ainsi en quelques secondes, au-dessus d'une certaine température se ralentit très vite, si la température s'abaisse.

Le sulfure de zinc précipité de la liqueur précédente a pu être maintenu à une température inférieure seulement de quelques degrés, pendant plusieurs minutes, sans que la transformation fût commencée d'une manière sensible. Vers 30° , la moitié environ du sulfure restait encore non transformée après 3 heures. Entre 15° et 20° , il a fallu 17 heures pour que la transformation fût arrivée au même point.

Entre 10° et 15° elle a paru s'arrêter complètement. Du moins, le sulfure de zinc était encore totalement soluble après 2 jours dans le sulfhydrate de sulfure alcalin. Il en a été de même, entre 0° et 10° , après 10 jours; et cela, même en présence de traces de sulfure transformé, dont la présence accélère la transformation, ce que l'on peut constater en semant ces traces sur une couche un peu épaisse de sulfure non transformé, dans des conditions de température telles que la transformation puisse se produire. On constate, dans ce cas, que celle-ci se fait par couches successives, se distinguant assez nettement des couches non transformées par une opacité plus grande.

On voit que la transformation du sulfure de zinc ne paraît pas se produire, même après un temps considérable, à une température inférieure de quelques degrés seulement

à celle à partir de laquelle on peut l'observer, et à laquelle elle se fait lentement, il est vrai, mais cependant d'une manière sensible. On voit aussi que le caractère progressif de la transformation disparaît au moment où l'on atteint une certaine température et que l'instabilité de la forme protomorphique devient telle que la condensation du précipité se produit presque instantanément. Je désignerai cette température sous le nom de *température de transformation*.

Cette température de transformation est très variable; elle peut être voisine de 0° ou supérieure à 100° et dépend du milieu dans lequel le sulfure de zinc a été précipité, et aussi des modifications que ce milieu a pu subir ensuite. Il en est de même de la limite inférieure de température correspondant à un état de stabilité de la forme protomorphique.

Influence de la dilution. — Le sulfure de zinc se transforme d'autant plus lentement et la température de transformation est d'autant plus élevée que les liqueurs sont plus diluées; pourvu, toutefois, que l'alcalinité soit très faible, car, dans une liqueur contenant une quantité notable de soude en excès, la diminution de l'alcalinité qui résulte de la dilution peut, comme on le verra plus bas, compenser l'effet de la dilution. Pour opérer sur des liquides aussi peu alcalins que possible, il est avantageux d'ajouter une certaine quantité d'acide tartrique, dont la présence permet d'obtenir des liqueurs très peu alcalines et qui ne se troublent, ni à froid, ni par l'action de la chaleur.

Si l'on mélange 25^{cm³} de solution au dixième de sulfate de zinc cristallisé, 150^{cm³} de soude et 150^{cm³} d'acide tartrique, également au dixième, on obtient une liqueur légèrement alcaline. Si l'on y fait passer à froid et très lentement de l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité

de sulfure de zinc, dont la plus grande partie reste insoluble, lorsque l'on continue le courant gazeux, et qui ne se dissout pas non plus, si l'on ajoute à la liqueur un volume d'eau égal au sien.

Si, au contraire, on fait passer, dès le début, dans la même liqueur, l'acide sulfhydrique très rapidement, on voit le sulfure d'abord produit se redissoudre complètement, ou, tout au moins, donner une liqueur opalescente qui devient parfaitement limpide, lorsqu'on y verse le même volume d'eau. Nous retrouvons donc ici le caractère d'une transformation très rapide, quoique non instantanée, telle que celle que l'on constate, quand on fait la précipitation de certains sulfures à des températures supérieures à la température de transformation.

Après addition d'un volume d'eau égal au sien, la liqueur précédente donne toujours, à froid, un précipité de sulfure qui se redissout complètement en quelques instants. Dans le premier cas, la température de transformation était égale ou inférieure à la température ordinaire; dans le second, elle s'élève vers 50° .

Cette deuxième liqueur étant étendue elle-même de son volume d'eau, la température de transformation du sulfure s'élève encore et est comprise entre 80° et 90° .

Influence de l'alcalinité. — Si l'on prépare des solutions alcalines d'oxyde de zinc, en mélangeant des solutions de sulfate de zinc et de soude caustique, les températures de transformation des précipités de sulfure de zinc correspondant aux liqueurs amenées par dilution à des volumes égaux s'élèvent très rapidement, lorsque l'alcalinité s'accroît, même dans de très faibles proportions, et dépassent 100° dès que l'excès d'alcali devient notable.

Nous avons vu, dans les exemples précédents, que la température de transformation peut être égale ou inférieure

à la température ordinaire, si l'on fait la précipitation dans une liqueur aussi peu alcaline que possible.

Action des sels étrangers. — La présence de sels étrangers, tels que les sels alcalins et les sels ammoniacaux, exerce une influence semblable à celle de la concentration des liqueurs.

Une solution alcaline d'oxyde de zinc, donnant à froid du sulfure de zinc qui se redissout lorsqu'on prolonge le courant d'hydrogène sulfuré, peut, si l'alcalinité n'est pas trop grande, donner le même sulfure insoluble, après addition d'une grande proportion de chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette action des sels étrangers s'explique facilement, en admettant qu'ils retiennent une partie de l'eau contenue dans les liqueurs.

Influence du lavage. — Soit du sulfure de zinc précipité par l'hydrogène sulfuré, dans une solution alcaline, dans des conditions telles qu'il se produise et demeure à l'état de sulfure protomorphe se redissolvant dans le sulfhydrate de sulfure alcalin, lorsqu'on poursuit l'action de l'hydrogène sulfuré dans le milieu où il s'est formé. Si la liqueur est fortement alcaline, ce précipité peut être conservé à froid, sans qu'aucun indice de transformation se manifeste, même au bout de plusieurs jours. Si on le lave par décantation avec de l'eau refroidie et contenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré, dans des vases remplis et bouchés, en évitant l'accès de l'air, de telle sorte que les transformations qui pourront être observées ne soient attribuables, ni à une perte d'hydrogène sulfuré, ni à une oxydation, on voit le précipité disparaître à un moment donné, brusquement et d'une manière complète, soit qu'il devienne soluble dans la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, soit qu'il passe à l'état colloïdal (je reviendrai

sur ce fait), et la liqueur conservée à l'abri de l'air reste ensuite limpide indéfiniment. Mais on constate, si le précipité primitif est assez considérable et si le lavage dure un temps suffisant, que le précipité qui reste dans le fond du vase, avant de se dissoudre dans la liqueur, se transforme lentement et contient, avant que le lavage ne soit complet, une certaine proportion de sulfure insoluble dans une quantité de sulfhydrate de sulfure de sodium supérieure à celle dans laquelle il pourrait se dissoudre complètement au début. Cette influence du lavage, qui détermine ainsi une transformation du sulfure de zinc, malgré la dilution qui en résulte et la disparition des sels étrangers qui ne peuvent que faciliter cette transformation, peut être expliquée par la diminution progressive de l'alcalinité de la liqueur (nous retrouverons un cas analogue avec l'oxyde de cuivre hydraté).

Même après cette transformation, le sulfure de zinc se dissout ensuite complètement, à un moment donné, dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Sulfures de zinc acide et basique. — Si, dans une solution d'un zincate alcalin, on verse un acide ou dans une solution de sulfate de zinc un alcali, on précipite de l'oxyde de zinc qui, dans le composé primitif, jouait le rôle d'un acide dans le premier cas, d'une base dans le second. L'oxyde de zinc qui était contenu dans le zincate et celui du sulfate et les oxydes hydratés obtenus par la précipitation sont-ils identiques ou différents? S'ils sont différents, peuvent-ils se transformer l'un dans l'autre directement, ou seulement après avoir subi l'action d'un acide ou d'une base? Nous n'avons aucun renseignement pour résoudre ces questions qui s'appliquent également à tous les *oxydes indifférents*. Cependant, l'étude des sulfures de zinc précipités rend probable l'existence de variétés distinctes pouvant jouer le rôle d'acides ou de bases,

et, suivant que l'on précipite du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré dans une solution alcaline d'oxyde de zinc ou dans celle d'un sel tel que le sulfate de zinc, on obtient deux variétés qui, bien que possédant, par rapport au sulfure anhydre, une même composition, sont absolument distinctes l'une de l'autre. Chacune d'elles peut exister sous des états d'hydratation et de condensation variables, mais on ne peut les transformer directement l'une dans l'autre entre 0° et 100° . Le passage d'une variété à l'autre ne peut être obtenu qu'en dissolvant ces sulfures dans un acide tel que l'acide sulfurique et en précipitant par l'hydrogène sulfuré, soit la solution de sulfate (additionnée d'un acétate alcalin, si l'on veut avoir une précipitation complète), soit la même solution transformée en zincate alcalin par un excès de soude.

Sulfure de zinc acide. — C'est de cette variété, obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcaline de zincate de soude, qu'il a été question plus haut. Nous avons vu comment on peut constater sa transformation par l'action du sulphydrate de sulfure de sodium, dans lequel il est soluble ou insoluble, avant ou après cette transformation. On peut encore la suivre au microscope. Le sulfure de zinc non transformé se présente sous la forme de masses transparentes, gélatineuses. Une fois qu'il a éprouvé la condensation qui le rend insoluble dans le sulphydrate de sulfure alcalin, on peut voir que ces masses se sont subdivisées en particules distinctes, infiniment petites, transparentes, amorphes ou ne présentant, sous un très fort grossissement, que des apparences fort douteuses de cristallisation, n'agissant, pas plus qu'avant la transformation, sur la lumière polarisée, mais dont l'ensemble diffère complètement des masses gélatineuses observées d'abord.

En dehors de son aspect au microscope et de sa solubilité dans le sulfhydrate de sulfure alcalin, avant sa transformation, nous avons vu que le sulfure de zinc acide présente un troisième caractère qui, de même que les précédents, le différencie du sulfure basique; je veux parler de sa solubilité complète dans une solution d'hydrogène sulfuré, qui se manifeste brusquement, après qu'il a été soumis à un lavage suffisamment prolongé et dont j'ai parlé précédemment.

Sulfure de zinc basique. — Le sulfure de zinc précipité par l'hydrogène sulfuré dans la solution d'un sel de zinc, tel que le sulfate ou l'acétate, peut encore exister sous deux états. Il peut être amorphe ou cristallisé et passer du premier état dans le second, dans des conditions comparables à celles dans lesquelles s'opère la transformation du sulfure acide, précipité d'une liqueur alcaline. La température de transformation dépend en outre de la nature des acides combinés à l'oxyde de zinc et paraît être d'autant plus basse que l'acide est plus énergique. C'est ainsi que le sulfure se précipite presque toujours à l'état cristallisé dans une solution de sulfate de zinc, tandis qu'il peut être assez souvent à l'état amorphe, dans le cas de l'acétate, mais il est facile cependant, en s'appuyant sur les observations faites sur le sulfure de zinc, et relatives à l'action de la température, de la dilution, des sels étrangers, de l'obtenir amorphe ou cristallisé, soit avec le sulfate, soit avec l'acétate.

Ce sulfure diffère complètement du sulfure acide.

Le sulfure cristallisé, obtenu immédiatement ou après transformation du sulfure amorphe, se présente au microscope sous l'aspect de cristaux très nets, opaques. Ils ne laissent pas passer la lumière polarisée lorsque le polariseur et l'analyseur sont tournés à l'extinction, contrairement à ce que j'avais cru observer autrefois, erreur due à

ce qu'ils réfléchissent très fortement la lumière incidente.

Le sulfure de zinc basique, amorphe ou cristallisé, est insoluble dans le sulfhydrate de sulfure de sodium. Il est insoluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, même si l'on prolonge les lavages bien après que le sulfure acide, lavé dans les mêmes conditions, donne une liqueur complètement limpide, et ce caractère le différencie très nettement de ce dernier.

Cas des composés zinciques comparables aux émétiques. — Le sulfure de zinc acide peut subsister, après qu'il a été formé, malgré l'addition d'un léger excès d'un acide tel que l'acide acétique. On peut même le précipiter d'une liqueur primitive acide. C'est ce qui a lieu, par exemple, si l'on ajoute un petit excès d'un acide à fonction alcoolique, tel que l'acide tartrique, dans une solution alcaline de zincate de soude. Cette liqueur, précipitée par l'acide sulfhydrique, donne un sulfure de zinc soluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et présentant au microscope les caractères du sulfure acide.

Ces exceptions apparentes s'expliquent facilement par la théorie que M. Jungfleisch a fait prévaloir sur la constitution des émétiques et donnent même une vérification expérimentale de cette théorie. Elles montrent que, dans ces composés, l'oxyde de zinc joue bien le rôle d'un acide et non d'une base. Il pourrait même y entrer sous ces deux états. Une même combinaison peut renfermer de l'oxyde de zinc acide et basique simultanément et donner les deux sulfures. C'est ce que j'ai eu l'occasion de constater sur un composé d'acide citrique et de zinc. L'examen du précipité au microscope permet de les caractériser, et, peut-être, le lavage à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré permettrait-il de les séparer quantitativement.

L'existence des deux sulfures de zinc permet de prévoir

deux oxydes correspondants et de supposer qu'il n'existe pas d'hydrate d'oxyde de zinc indifférent, mais deux variétés, distinctes par leur fonction chimique. La même question se pose pour les autres oxydes et sulfures indifférents.

Conclusions. — Des observations faites sur les sulfures, on peut tirer les conclusions suivantes, qui sont également applicables à beaucoup de précipités autres que les sulfures :

Les transformations par condensation des précipités sont d'autant plus rapides que la température est plus élevée ; elles se produisent immédiatement à partir d'une certaine température (*température de transformation*).

La vitesse de transformation et la température de transformation dépendent, non seulement de la composition du milieu dans lequel on a produit la précipitation, mais aussi des variations éprouvées par ce milieu, après cette précipitation, de faibles différences de ces milieux pouvant entraîner des différences de plus de 100° de la température de transformation.

Les transformations sont ralenties par la dilution des liqueurs.

La présence des sels étrangers les facilite et produit le même effet que la concentration.

Elles sont ralenties par l'alcalinité des liqueurs et ce ralentissement s'accroît très vite avec cette alcalinité.

SUR UNE MÉTHODE POUR DÉTERMINER LA CRISTALLISATION OU LA CONDENSATION DES PRÉCIPITÉS.

L'abaissement de température et la diminution de la dilution des liqueurs sont deux causes qui influent en sens inverse sur la transformation des précipités par condensation. J'ai pensé que si l'on congelait complètement le

dissolvant, ce qui revient à rendre la dilution infiniment faible, on pourrait déterminer ces transformations, malgré l'influence en sens inverse d'un abaissement de température.

Cette prévision a été confirmée par l'expérience et l'on peut constater ce fait paradoxal que l'action du froid peut déterminer des condensations, souvent même des cristallisations de précipités comparables à celles qui pourraient résulter d'une élévation de température quelquefois très considérable.

Il est bon, dans certains cas, s'il s'agit d'une liqueur alcaline, pour obtenir les meilleurs résultats, de réduire par des lavages cette alcalinité qui, nous l'avons vu, est une des causes qui empêchent ou retardent le plus les condensations.

Peut-être pourrait-on attribuer ces transformations à une cause différente, à la compression exercée par la dilatation de la glace qui emprisonne les précipités; on constate, en effet, après la congélation complète du liquide, qui se produit de l'extérieur à l'intérieur, que le précipité a été réuni dans la partie centrale du bloc de glace, où il a dû certainement subir une pression considérable. Je ne pense pas, cependant, que cette seconde explication soit la véritable, car on observe les mêmes effets en brisant le bloc de glace à mesure qu'il se produit; d'autre part, je n'ai pas obtenu de phénomènes de cristallisation plus marqués en maintenant les mélanges pendant plusieurs semaines au-dessous de -30° , qu'après deux ou trois journées de gelée, pendant l'hiver, à des températures peu inférieures à 0° .

Voici quelques résultats ainsi obtenus :

Sulfure de zinc. — Si l'on congèle complètement le liquide alcalin contenant en suspension le sulfure de zinc non transformé dont on a précipité ce dernier par l'hydro-

gène sulfuré et que l'on prolonge pendant quelques heures l'action du froid, on constate, si la liqueur est diluée et faiblement alcaline, qu'après fusion de la glace, le sulfure de zinc ne se redissout plus, comme avant la congélation, sous l'action d'un courant prolongé d'hydrogène sulfuré, tandis que la redissolution peut être obtenue dans un autre essai maintenu pendant le même temps à basse température, mais non soumis à la congélation.

On peut ainsi transformer par la congélation un précipité de sulfure de zinc, même dans des milieux tels que la température de transformation soit supérieure à 100°.

Sulfure de manganèse. — Une observation analogue a été faite, il y a une cinquantaine d'années, par Geuther, sur la transformation du sulfure de manganèse rose en sulfure vert (*Jenaische Zeitsch. f. Med. u. Naturw.*, t. II, p. 127), et, bien qu'elle ait été contredite depuis, j'en ai constaté l'exactitude. Cependant, il arrive souvent que cette expérience ne réussit pas, et nous en verrons plus loin la raison, dans une étude spéciale du sulfure de manganèse. Dans beaucoup de cas, le sulfure rose qui se produit par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les sels de manganèse n'est pas transformable en sulfure vert dans les conditions ordinaires, et il en est encore ainsi par la congélation. Dans les autres cas, la transformation, qui se fait plus ou moins lentement à la température ordinaire, se produit immédiatement par la congélation.

Sulfure d'arsenic, sulfure de cadmium. — En soumettant à la congélation l'eau tenant en suspension ces sulfures lavés à froid, on constate qu'ils éprouvent un commencement de cristallisation. La condensation qui se produit ainsi en quelques heures est plus grande que celle que l'on peut observer, au bout de 20 ans, à la température ordinaire, sur des échantillons non congelés qui sont restés, au bout de ce temps, plus légers que les premiers et complètement amorphes.

On peut constater des transformations analogues sur les oxydes hydratés précipités par les alcalis :

Hydrate d'oxyde de cuivre. — On connaît l'oxyde de cuivre hydraté sous plusieurs états. Précipité par un alcali d'une dissolution d'un sel de cuivre tel que le sulfate, il est amorphe et d'une couleur bleu clair. Après un temps plus ou moins long, il éprouve une série de condensations et de déshydratations successives, manifestées par les changements de coloration du précipité qui devient vert, puis noir. Les conditions qui influent sur la transformation de l'hydrate bleu en oxyde noir ont été étudiées par plusieurs auteurs et principalement par D. Tommasi (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, 1882, p. 197). Mais, parmi ces conditions, on peut signaler surtout l'action d'une élévation de température et la diminution de l'alcalinité qui résulte des premiers lavages. Lorsqu'on soumet le précipité à des lavages successifs, on observe souvent la transformation à la température ordinaire, dès les premiers lavages. Si l'on évite qu'elle se produise, en refroidissant avec de la glace, le lavage peut être poussé jusqu'au bout et le précipité, complètement lavé, est alors plus stable qu'il ne l'était pendant les lavages.

Ces faits, qui paraissent paradoxaux, s'expliquent facilement d'après les observations faites plus haut sur les transformations des sulfures. L'instabilité de l'hydrate bleu, après les premiers lavages, est due à la diminution de l'alcalinité ; sa stabilité relative, après que le lavage est terminé, à l'élimination complète des sels étrangers. L'influence de la diminution de l'alcalinité et celle de la dilution peuvent s'exercer en sens inverse, de telle façon que l'instabilité de l'hydrate d'oxyde de cuivre devienne maxima à un moment donné, et avant que le lavage ne soit terminé.

Mais, soit qu'on laisse le précipité en contact avec un excès d'alcali, qui lui donne de la stabilité, soit qu'on le

lave complètement à l'eau glacée, il ne tarde pas à noircir dès la température ordinaire.

L'oxyde hydraté bleu peut exister sous plusieurs états représentant des condensations différentes. Une de ces modifications, sous laquelle il possède une stabilité remarquable, peut être obtenue par la méthode de la congélation.

Péligot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXIII, 1861, p. 347) a déjà obtenu, en précipitant par l'eau ou par un alcali, dans certaines conditions, certains sels de cuivre ammoniacaux, un oxyde de cuivre CuO , H^2O , différent de l'oxyde bleu hydraté ordinaire par son état cristallisé, sa belle coloration bleu turquoise et sa stabilité, qui parurent même le rendre propre à une application industrielle (nous verrons plus loin qu'on a dû renoncer à cette application).

Ce corps peut être obtenu facilement par la transformation de l'hydrate ordinaire. Si, en effet, on prépare ce dernier à froid, en précipitant une solution peu concentrée de sulfate de cuivre par un léger excès de soude et lavant le précipité avec de l'eau glacée, l'oxyde ainsi obtenu se présente au microscope sous l'aspect de masses bleu pâle, complètement amorphe, n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. Si l'on congèle le liquide qui contient en suspension le précipité et si l'on maintient la température au-dessous de zéro, on constate qu'au bout de 2 heures, la cristallisation du précipité est très avancée, et l'action sur la lumière polarisée manifeste. Après plusieurs heures, la transformation est complète et le précipité amorphe s'est transformé en cristaux denses, d'une belle couleur bleue, présentant la composition et tous les caractères de l'oxyde obtenu par Péligot.

Si l'on a partagé en deux portions l'hydrate de cuivre lavé et si l'on conserve la première sans congeler le liquide qui le baigne, tandis que l'on soumet la seconde à

la congélation, et qu'on abandonne ensuite les deux portions à la température ordinaire, on constate que la première noircit en deux ou trois jours, tandis que la seconde, cristallisée par la congélation, peut être conservée pendant deux ans, sous la forme de cristaux d'une belle couleur bleue.

Dans quelques cas, la cristallisation ne se produit pas, et l'oxyde de cuivre hydraté reste après la congélation sous la forme d'une poudre bleue. Mais la condensation ne s'est pas moins produite et la poudre bleue qui en résulte est au moins aussi stable que les cristaux qui se forment le plus souvent pendant la congélation.

Oxyde de nickel hydraté. — En opérant de même, j'ai obtenu un hydrate d'oxyde de nickel en beaux cristaux vert d'eau. Un échantillon préparé de même, mais non congelé, est encore resté complètement amorphe après 20 ans.

Alumine hydratée. — Si l'on soumet à la congélation l'alumine précipitée, en suspension dans l'eau, on n'obtient pas toujours ce sesquioxyle à l'état cristallisé; cependant, on peut constater qu'il s'est produit une condensation. Après que l'on a fait fondre la glace, on voit que le volume du précipité est extrêmement réduit; il est devenu très dense, et peut se laver comme du sable, et sans filtre. J'ai préparé deux échantillons avec des quantités égales de sulfate d'alumine, et je les ai abandonnés à la température ordinaire, après avoir soumis l'un des deux à la congélation. Après fusion de la glace, l'alumine de ce dernier essai n'occupait, dans le fond du flacon, qu'un volume extrêmement faible, tandis que, dans le premier, elle occupait presque la totalité du volume liquide. Après une vingtaine d'années, l'alumine non congelée avait subi une condensation notable et son volume s'était fortement réduit; mais

il était encore plus grand que celui de l'alumine qui avait été soumise à la congélation.

La condensation de l'alumine par la congélation se manifeste aussi, de même que la condensation qu'elle éprouve sous l'action de la chaleur, par une plus grande résistance à l'action des acides.

Enfin, en soumettant l'alumine en suspension dans l'eau, précipitée à froid et lavée à l'eau glacée, à la congélation et à l'action d'un refroidissement intense et prolongé, j'ai réussi à obtenir, après la fusion du bloc de glace, des cristaux d'alumine hydratée, dont la composition correspond à celle de la bauxite, soit $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Hydrate de sesquioxyde de fer. — Je n'ai pu obtenir ce sesquioxyde cristallisé, comme l'alumine, mais seulement à un état de condensation plus avancé, manifesté par une coloration plus foncée et une plus grande densité.

Les exemples précédents, surtout ceux où l'on constate des phénomènes de cristallisation, montrent que la congélation de l'eau tenant en suspension les précipités est une méthode qui pourra souvent être essayée avec succès, pour obtenir la condensation et la cristallisation de ces précipités et, peut-être, doit-on attribuer à l'action du froid la formation de certaines espèces minérales cristallisées. Je conseillerai, si l'on veut faire des essais de ce genre, de faire les précipitations dans des liqueurs refroidies avec de la glace et de les laver à l'eau glacée, car les condensations que les précipités peuvent éprouver avant la congélation pourraient les rendre inaptes à subir la transformation que cette congélation peut déterminer dans les états les moins avancés de condensation.

TRANSFORMATIONS DU SULFURE DE MANGANÈSE.

Le sulfure de manganèse précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque ou les sulfures alcalins peut exister sous deux aspects bien différents : rose ou vert. Le sulfure vert, beaucoup plus dense et moins oxydable, se lave avec une extrême rapidité et convient beaucoup mieux que le sulfure rose pour le dosage du manganèse. Mais, si la transformation du sulfure rose en sulfure vert s'opère quelquefois, à la suite d'une digestion plus ou moins prolongée, dans beaucoup de cas, elle ne se produit pas.

L'étude des conditions dans lesquelles on peut obtenir le sulfure vert est intéressante, non seulement au point de vue du dosage du manganèse, mais aussi parce qu'on y trouve un exemple remarquable des transformations que peuvent subir les précipités, les condensations du sulfure de manganèse se produisant, *en apparence*, dans des conditions différentes de celles des condensations des autres sulfures métalliques. C'est pour cette raison que j'ai placé ici, en dernier, l'étude des transformations du sulfure de manganèse.

Nous avons vu que, tandis que la condensation des précipités de sulfures métalliques est facilitée par l'élévation de température et la présence de sels étrangers dissous dans les liqueurs à précipiter, elle est, au contraire, retardée par l'alcalinité des liqueurs. Il semble donc que, pour obtenir le sulfure vert à la température ordinaire, on doive précipiter le sulfure de manganèse en liqueur neutre et saturée de sels, tels que les sels ammoniacaux ou alcalins. Or, dans ces conditions, on obtient, au contraire, un sulfure rose non verdissant, tandis qu'une liqueur neutre, étendue et ne contenant pas de sels étrangers, additionnée d'ammoniaque, donne un sulfure rose qui, après un temps plus ou moins long, se transforme spontanément, à la température ordinaire, en sulfure vert.

Cette contradiction apparente avec les faits observés sur d'autres sulfures peut s'expliquer facilement.

Le sulfure vert est du sulfure à son degré le plus grand de condensation. Sa formation par la transformation du sulfure rose se produit avec dégagement de chaleur et déshydratation ⁽¹⁾. On ne peut le transformer inversement en sulfure rose. Quant à ce dernier, il existe sous plusieurs états de condensation. La variété la moins condensée tend à se transformer en sulfure vert; mais elle peut aussi se transformer en un sulfure rose de condensation intermédiaire, qui est stable et ne verdit ni à froid, ni à la température du bain-marie.

On peut comparer les sulfures de manganèse aux oxydes de cuivre hydratés précipités par un alcali. L'oxyde bleu, hydraté, se transforme rapidement en oxyde noir anhydre qui représente le plus haut degré de condensation; mais nous avons vu que l'on peut obtenir, par la congélation du liquide qui baigne le précipité lavé à froid, une variété d'oxyde hydraté, généralement cristallisé, d'un degré de condensation intermédiaire entre celui de l'hydrate gélatineux et de l'oxyde noir, et ne se transformant pas, sinon après plusieurs années, en oxyde noir. La variété stable de sulfure de manganèse rose peut être rapprochée de cette dernière.

La variété la moins condensée se transforme en sulfure rose stable d'après les lois ordinaires, et l'on obtiendra, à froid, une séparation nette du manganèse, par précipitation à l'état de sulfure rose, si l'on opère sur une liqueur aussi peu alcaline que possible et contenant une forte pro-

(1) J'ai vu une fois cette transformation se produire brusquement, pendant que je transvasais dans un flacon du sulfure de manganèse rose, lavé et desséché sous une cloche à acide sulfurique; il s'est produit dans le flacon une forte élévation de température, avec un très grand dégagement de vapeur d'eau, tout à fait comparable à celle qu'on observe dans l'expérience du *volcan de Lémery*.

portion de sels étrangers. C'est dans ces conditions que l'on doit se placer, si l'on ne cherche pas à former le sulfure vert (toujours préférable pour les séparations, quel que soit le degré de condensation du sulfure rose). Mais, si l'on veut obtenir, à froid, le sulfure vert, il faut empêcher la variété stable de sulfure rose de se former, en évitant la présence de sels étrangers, c'est-à-dire en chassant la majeure partie de l'acide en excès, dont la neutralisation ultérieure par l'ammoniaque donnerait un sel ammoniacal, et en alcalinisant par l'ammoniaque la liqueur diluée, la quantité d'ammoniaque à ajouter étant en raison des sels étrangers contenus dans la liqueur. *Le sulfhydrate d'ammoniaque ne doit être ajouté qu'après l'ammoniaque.* Si l'on ne rendait la liqueur ammoniacale qu'après avoir précipité par le sulfhydrate, en présence de quantités même peu considérables de sels étrangers, on aurait toujours à froid du sulfure rose stable. Ce n'est qu'en l'absence de sels étrangers et en liqueur neutre étendue que, sans addition préalable d'ammoniaque, on obtiendra à froid du sulfure verdissable. |

Si l'on fait la précipitation à une température voisine de 100° (¹), en laissant digérer au bain-marie, on obtient toujours du sulfure vert, si l'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur chaude *avant de verser le sulfhydrate*, quelle que soit l'acidité primitive de la liqueur ou la proportion des sels étrangers. Il est à remarquer que, vers 100°, l'addition préalable d'ammoniaque est inutile, si l'on opère en liqueur neutre et en l'absence de sels

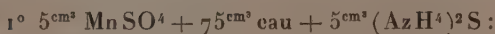
(¹) MM. Raab et Wessely (*Zeits. f. analyt. Chemie*, t. LII, 1903) ont recommandé, pour obtenir le sulfure vert, de précipiter la liqueur chaude par le sulfhydrate d'ammoniaque et de faire digérer le précipité avec un excès d'ammoniaque au bain-marie. On a bien ainsi du sulfure vert, au voisinage de 100°, mais l'addition de l'ammoniaque doit précéder celle du sulfhydrate, et l'on peut remarquer que cette addition n'est pas toujours nécessaire.

étrangers, ou, au contraire, si la liqueur contient une très grande quantité de ces derniers, tandis que la présence de quantités moyennes de sels étrangers détermine, en l'absence de l'ammoniaque, la formation de sulfure rose, stable même à 100°.

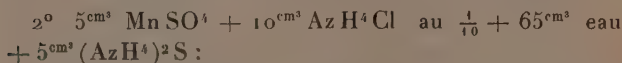
A froid ou à chaud, il importe, en général, de n'ajouter le sulfhydrate qu'après l'ammoniaque et, dans le plus grand nombre des cas, on n'obtiendrait, si l'on suivait un ordre inverse, que du sulfure rose.

En tenant compte de ces observations on pourra toujours obtenir le sulfure vert de manganèse, soit à froid, soit à chaud, sous la forme d'un précipité vert, très dense, quelquefois même sous la forme de cristaux vert foncé, presque noirs, brillants, visibles à l'œil nu.

Les indications précédentes ont été vérifiées dans un grand nombre d'essais. Je n'en citerai que quelques-uns qui suffiront pour montrer la différence des résultats obtenus, à froid ou à chaud, suivant la proportion d'un sel étranger dissous (AzH^4Cl), suivant l'alcalinité et suivant l'ordre dans lequel on verse l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. Ces essais ont été faits avec une solution au dixième de sulfate de manganèse cristallisé.



A froid (21°), précipité gris après 1 heure 30 minutes, verdâtre après 2 heures, vert et cristallisé le lendemain. Vers 100°, gris de suite, puis verdâtre, vert après 10 minutes, complètement transformé après 35 minutes.



Le précipité obtenu à froid (19°-22°), ou vers 100°, et maintenu à cette température reste rose dans les deux cas :

— *Dans le même mélange, on ajoute 10^{cm}³ AzH³ avant le sulfhydrate :*

A froid (22°), précipité gris après 15 minutes, verdâtre après 20 minutes, vert après 45 minutes, complètement transformé en 1 heure 30 minutes.

Vers 100° , verdit de suite, complètement transformé en 15 minutes.

— *Les 10^{cm^3} AzH^3 sont ajoutés après le sulfhydrate :*

Le précipité reste rose, qu'il soit formé à froid ou vers 100° .

3° 5^{cm^3} $\text{MnSO}^1 + 25^{\text{cm}^3}$ AzH^1Cl au $\frac{1}{10} + 50^{\text{cm}^3}$ eau + 5^{cm^3} $(\text{AzH}^1)^2\text{S}$:

Le précipité obtenu, soit à froid (17° - 22°), soit vers 100° , reste rose.

— *Dans le même mélange, on ajoute 10^{cm^3} AzH^3 , avant le sulfhydrate :*

Le précipité obtenu à froid (17° - 22°) reste rose.

Le précipité obtenu vers 100° devient immédiatement gris, verdâtre en 5 minutes, vert après 10 minutes, complètement transformé après 30 minutes, à 100° .

— *Les 10^{cm^3} AzH^3 sont ajoutés après le sulfhydrate :*

Le précipité formé vers 100° reste rose, aussi bien que celui formé à froid.

— *On ajoute AzH^3 avant le sulfhydrate, mais 20^{cm^3} au lieu de 10^{cm^3} :*

Le précipité obtenu à froid (22° - 26°) devient gris après 3 heures 30 minutes, verdâtre après 7 heures, transformé le lendemain.

4° Les deux mélanges suivants contiennent une forte proportion de AzH^1Cl , soit :

5^{cm^3} $\text{MnSO}^1 + 75^{\text{cm}^3}$ AzH^1Cl au $\frac{1}{10} + 5^{\text{cm}^3}$ $(\text{AzH}^1)^2\text{S}$;

5^{cm^3} $\text{MnSO}^1 + 70^{\text{cm}^3}$ eau + 25^{g} de AzH^1Cl crist. (proportion voisine de la saturation) + 5^{cm^3} $(\text{AzH}^1)^2\text{S}$.

Le précipité obtenu vers 100° , même sans addition

d'ammoniaque, devient rapidement gris, puis vert et est complètement transformé après 15 minutes.

Dans ces deux mélanges, le précipité formé à froid (24°) reste rose, même après addition de 10^{cm^3} de AzH^3 avant le sulfhydrate. Si l'on ajoute une quantité double de AzH^3 dans le premier mélange, le précipité obtenu à froid (26°) verdit après 3 ou 4 heures.

TRANSFORMATIONS PAR RÉTROGRADATION.

Les condensations que les corps peuvent éprouver par des modifications lentes ou rapides sont de deux sortes.

C'est ce que l'on peut constater si l'on change les conditions du milieu dans lequel se trouvent les corps condensés, soit par des lavages qui éliminent les sels étrangers, soit par un abaissement de température, ou, si l'on a obtenu la transformation par congélation, par la fusion de la glace.

Dans beaucoup de cas, ces transformations sont définitives, de même que le phosphore blanc, transformé en phosphore rouge par l'action de la chaleur, demeure indéfiniment sous ce dernier état lorsqu'on l'abandonne ensuite à la température ordinaire. C'est ce qu'on observe, par exemple, pour ne parler que des composés étudiés plus haut, dans le cas du sulfure noir d'antimoine, du sulfure vert de manganèse, de l'oxyde de cuivre noir, obtenus par la transformation progressive du sulfure d'antimoine orangé, du sulfure rose de manganèse, de l'hydrate d'oxyde de cuivre bleu, ou du sulfure d'arsenic, de cadmium, de l'hydrate d'alumine, de l'hydrate d'oxyde de nickel, obtenus à l'état cristallisé par la congélation de l'eau qui baigne les précipités. C'est ce qui a lieu également dans les condensations obtenues par calcination des précipités desséchés, tels que le sulfure d'antimoine,

l'alumine, le sesquioxyde de chrome, le sesquioxyde de fer.

Souvent, au contraire, cet état de condensation peut ne plus subsister si l'on modifie les conditions du milieu, de telle façon que, si l'on précipitait les corps dans ce nouveau milieu, on les obtiendrait sous les formes les moins condensées, représentant l'état d'équilibre qui correspond à ces nouvelles conditions extérieures, et l'on peut constater des phénomènes de rétrogradation, de même que le soufre octaédrique transformé par la chaleur en soufre prismatique redevient octaédrique à la température ordinaire. C'est ce qui a lieu pour plusieurs des corps cités précédemment.

Tel est le cas du sulfure de zinc acide, qui se dissout dans une solution d'hydrogène sulfuré, lorsque tous les sels ont été entraînés dans le lavage. Ces sels maintiennent le sulfure sous un certain état de condensation qui le rendait incapable de produire cette combinaison. La proportion de ces sels diminuant indéfiniment, ce qui correspond à une augmentation indéfinie de la dilution du milieu, le précipité a dû prendre un état de condensation moins grand, qui l'a rendu apte à se combiner avec l'hydrogène sulfuré; ou, si l'on n'admet pas l'existence de cette combinaison, la disparition du précipité ne peut être expliquée que par une transformation du précipité à l'état colloïdal, c'est-à-dire encore à un état de condensation moins avancé que l'état primitif.

Il en est de même pour l'hydrate d'oxyde de cuivre cristallisé $\text{CuO} \cdot \text{H}^2\text{O}$, obtenu par congélation. Une fois la glace fondue, il jouit encore d'une stabilité relative très grande, puisqu'on peut le conserver ainsi pendant deux ans à la température ordinaire. Cependant, cette stabilité n'est pas absolue; au bout de ce temps, on voit sa couleur bleu turquoise devenir bleu pâle, puis verte, puis il se

transforme en un oxyde noir, forme stable dont la production correspond évidemment à une condensation avec déshydratation par rapport à l'hydrate d'oxyde de cuivre cristallisé, mais a dû très probablement être précédée, par rétrogradation, de celle d'un hydrate amorphe analogue à celui que donne un alcali dans un sel de cuivre, et qui, lorsqu'il n'a pas été soumis à la congélation, se transforme directement en oxyde noir. C'est ce qui fait que l'on a dû renoncer à l'emploi industriel, comme matière colorante, de l'oxyde cristallisé.

De même, tandis que la modification du sesquioxyde de fer produite avec déshydratation complète par la calcination est d'une complète stabilité, il n'en est pas de même de la condensation moins avancée de l'hydrate ferrique obtenu par la congélation après lavage à froid, et manifestée, sinon par la cristallisation, du moins par le changement d'aspect et de densité du précipité. Le précipité abandonné dans le liquide provenant de la fusion de la glace éprouve une rétrogradation à la température ordinaire. Elle est très lente, il est vrai; mais, au bout de plusieurs années, elle est très nettement indiquée par une pseudo-dissolution de l'oxyde dans l'eau; il devient colloïdal, état qui ne peut évidemment correspondre qu'à des degrés de condensation des moins avancés. Si l'on agite le mélange et si on laisse reposer, il se dépose dans le fond du flacon de l'oxyde non encore rétrogradé et le liquide qui le surnage prend la coloration d'une solution de perchlorure de fer; après un repos prolongé, il se sépare, à la partie supérieure, une couche incolore; la couche brune inférieure occupant la plus grande partie du volume liquide. Si l'on recommence cet essai quelques années après, on constate que le volume du précipité a diminué et que la hauteur de la pseudo-solution colloïdale est plus grande. Dans un échantillon préparé depuis 20 ans, la rétrogradation du précipité n'est pas encore terminée.

Des rétrogradations rapides s'observent en réalité jour-

nellement dans les laboratoires. Quand on prépare un corps par précipitation, ou dans un dosage, on cherche à obtenir le précipité dans des conditions favorables à sa condensation, pour que le lavage soit facile. L'expérience a donné un certain nombre de recettes empiriques (précipitation à chaud, addition de AzH^+Cl , etc.) dont les faits précédents nous donnent l'explication; il faut ensuite procéder à des lavages par décantation et filtration. Les premiers sont faciles et rapides, puis, à mesure que les sels étrangers sont éliminés, on s'aperçoit que les filtrations deviennent de plus en plus lentes. Enfin le précipité, qui était parfaitement retenu par le filtre au début, finit souvent par le traverser, à tel point que, dans un dosage, il devient quelquefois impossible de continuer le lavage et que les causes d'erreur résultant des impuretés, quand on arrive à ce degré de purification, sont moins grandes que celles, en sens contraire, qui résulteraient des pertes par filtration.

Beaucoup de précipités perdent ainsi de leur condensation par les lavages, en se rapprochant de l'état colloïdal.

APPLICATIONS.

Les observations faites sur les transformations des précipités donnent lieu à un grand nombre d'applications.

Elles expliquent les retards que la présence de certains corps peuvent déterminer dans les précipitations.

Nous avons vu comment l'hypothèse de la transformation du sulfure de nickel peut expliquer la précipitation extrêmement lente que l'hydrogène sulfuré peut déterminer dans les solutions de nickel à acides minéraux.

On pourrait citer beaucoup de précipitations lentes, pouvant être expliquées par les transformations que peuvent subir les substances précipitables.

Les sels de chaux, par exemple, donnent avec les

oxalates alcalins un précipité d'oxalate de chaux qui se produit de suite, si les solutions ne sont pas trop diluées. Mais beaucoup de sels retardent la précipitation. La réaction paraît même quelquefois empêchée complètement; c'est ce qui a lieu, par exemple, par suite de la présence des sels ferriques, des sels d'alumine, de zinc, de cobalt, de nickel, etc. Mais, même en présence de ces derniers sels, bien que la liqueur reste liquide pendant un temps fort long, on constate qu'elle finit par se troubler, et ce trouble augmente progressivement.

Il se produit, au début, un oxalate double de chaux et du métal étranger, soluble dans l'eau; c'est pourquoi les liqueurs restent limpides au début. Ce sel double doit contenir l'oxalate de chaux sous son plus faible état de condensation; sous un état plus condensé, l'oxalate de chaux n'est pas apte à former cette combinaison soluble; mais si l'on admet une dissociation, même dans des proportions infiniment faibles, du sel double par l'eau, et en même temps une transformation moléculaire de l'oxalate de chaux ainsi dissocié, on voit qu'il est facile d'expliquer une élimination progressive de ce dernier, élimination qui se fera d'autant plus lentement que la dissociation du sel double sera moins profonde. Si l'on ne fait pas intervenir la transformation de l'oxalate de chaux, on ne peut expliquer qu'il ne se produise pas un équilibre définitif, les effets d'une dissociation aussi peu avancée passant inaperçus.

On pourrait multiplier le nombre des précipitations lentes que l'on peut expliquer d'une manière analogue.

Même en l'absence de corps pouvant former des composés complexes, les transformations moléculaires doivent intervenir fréquemment dans les précipitations. Tandis que la précipitation du chlorure de calcium par l'oxalate d'ammoniaque est immédiate, si les liqueurs sont peu étendues, elle ne paraît commencer qu'après un temps plus ou

moins long, si elles sont très diluées, et elle n'est complète qu'après un temps assez long. Il est vraisemblable que l'oxalate de chaux qui tend à se produire au début, à l'état protomorphique, ne se forme que dans des proportions infiniment faibles, par suite d'un équilibre qui subsisterait s'il n'était pas susceptible de condensation; mais, par suite de cette condensation, la précipitation finit par devenir complète, en dégageant une quantité de chaleur totale qui comprend la chaleur correspondant à cette transformation. Le ralentissement que la dilution apporte à ces condensations moléculaires expliquerait ainsi le ralentissement que l'on observe dans les précipitations en liqueurs diluées.

On peut encore expliquer par des raisons analogues l'action d'une trace des corps précipitables que l'on peut introduire dans les liqueurs pour amorcer les précipitations, et qui détermineraient en réalité la transformation des formes protomorphiques, ainsi que nous l'avons vu dans l'étude du sulfure de zinc acide.

De la connaissance des conditions qui peuvent influencer sur les transformations des précipités on peut tirer des renseignements utiles pour obtenir par précipitation des composés sous des états de condensation plus ou moins avancée, souvent cristallisés, présentant une stabilité plus ou moins grande.

Je citerai ici une application que j'ai eu l'occasion d'en faire pour résoudre une importante question industrielle, relative à la teinture en noir d'aniline, qui donne tantôt des noirs fixes, tantôt des noirs verdissables. Cette teinture est faite généralement dans des bains où l'aniline est oxydée par un bichromate alcalin; cet oxydant est réduit à l'état d'oxyde salin de chrome qui se fixe sur la fibre, en même temps que les produits d'oxydation de l'aniline. L'oxyde salin de chrome, composé d'une couleur brune, que l'on peut obtenir par précipitation, en réduisant

partiellement une solution de bichromate, est transformé par les réducteurs tels que l'acide sulfureux en sesquioxyde vert. J'ai constaté qu'il est transformable par condensation. Il suffit de le chauffer quelque temps dans une étuve à 100°. Le produit ainsi obtenu a la même composition, le même aspect, mais il a éprouvé une condensation manifestée par sa résistance à l'acide sulfureux qui ne modifie plus sa couleur. Il en résulte qu'une teinture en noir d'aniline donnera du noir verdissable ou non, sous l'action de la lumière et des agents réducteurs, suivant qu'elle aura été faite à froid ou à une température élevée et maintenue pendant un temps suffisant, et cela, quelles que soient les recettes empiriques employées, d'après les nombreux brevets que l'on a pris à ce sujet.

La transformation de l'oxyde salin de chrome se produit même à froid, quoique très lentement; aussi des échantillons de teinture en noir d'aniline préparés à froid, mais conservés longtemps à l'abri des agents réducteurs, sont-ils moins verdissables que des échantillons récemment préparés.

C'est surtout en analyse que l'on trouvera de nombreuses applications des transformations des précipités, aussi bien dans les séparations qualitatives que quantitatives, soit pour effectuer certaines séparations, soit, au contraire, pour éviter certaines causes d'erreur :

Séparation qualitative du nickel et du cobalt. — On peut, par exemple, utiliser les propriétés du sulfure de nickel à l'état protomorphique, pour la recherche du nickel en présence du cobalt.

Les différences très nettes que l'on constate dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur des solutions alcalines de nickel et de cobalt permettent de caractériser rapidement la présence des plus petites quantités du premier métal, en présence d'un très grand excès de cobalt.

La liqueur pouvant contenir ces deux métaux est additionnée d'acide tartrique et d'un grand excès de soude (et non de potasse). Elle est ensuite soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à refus (cette dernière condition étant nécessaire pour obtenir une précipitation complète du cobalt) et filtrée immédiatement. En l'absence complète du nickel, la liqueur filtrée est tout à fait incolore. Ce n'est qu'après un temps très long qu'elle jaunit sous l'action de l'air, avec production de soufre qui se dissout. La présence du nickel est, au contraire, indiquée par la coloration de la liqueur : noire, si la proportion de ce métal est notable ; brune, si la proportion est faible ; sensible encore, s'il n'y a que des traces de nickel. On peut ainsi constater la présence du nickel dans un grand nombre de sels du commerce vendus comme purs.

La séparation du sulfure de cobalt détermine un entraînement d'une fraction du nickel. Aussi la coloration est-elle beaucoup moins intense pour une même quantité de nickel, lorsqu'on est en présence du cobalt qu'en l'absence de ce dernier. Inversement, une certaine quantité de cobalt reste en dissolution dans un liquide contenant un grand excès de nickel. Aussi ne peut-on utiliser la réaction précédente pour la séparation quantitative des deux métaux ; mais, au point de vue qualitatif, la coloration noire ou brune, après l'action de l'hydrogène sulfuré, permet de caractériser la présence de quantités notables ou de traces de nickel d'une manière beaucoup plus rapide et plus sûre que les méthodes diverses qui ont été indiquées dans ce but.

Pour obtenir les meilleurs résultats, on doit éviter de se placer dans des conditions qui rendraient plus rapide la transformation du sulfure de nickel à l'état protomorphique. On doit donc opérer à froid et éviter la présence de sels étrangers.

Dans le cas général de la recherche des métaux, la liqueur filtrée séparée des précipités qui ont pu être pro-

duits par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque est précipitée par du sulfhydrate d'ammoniaque ne contenant pas trop de soufre, en évitant l'addition d'un trop grand excès du réactif. Le précipité est traité par l'acide chlorhydrique au dixième, à l'ébullition, pour enlever les sulfures de zinc et de manganèse; le résidu noir pouvant contenir le mélange des sulfures de nickel et de cobalt est lavé et dissous dans un peu d'eau régale et la dissolution chlorhydrique ainsi obtenue est évaporée *complètement* au bain-marie, pour éliminer l'excès d'acide et éviter une production ultérieure de chlorure de sodium. Le résidu est repris par l'eau, qu'on ajoute en quantité plus ou moins grande, suivant le volume du précipité de sulfure de nickel et de cobalt. La liqueur est ensuite soumise à l'essai précédent.

En tenant compte de la différence des propriétés des diverses variétés de sulfure de zinc précipité, on évitera des erreurs dans la recherche ou dans le dosage du zinc, en se gardant de précipiter ce métal par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur alcaline, dans laquelle le précipité de sulfure de zinc obtenu au début pourrait se redissoudre complètement en se combinant au sulfhydrate de sulfure de sodium ou d'ammonium. On sursaturera auparavant la liqueur alcaline par l'acide acétique.

L'action de la chaleur est souvent employée pour obtenir des précipités aussi condensés que possible. Nous avons vu comment cette action est expliquée par les changements que détermine une élévation de température dans les propriétés physiques et chimiques des précipités.

L'étude des conditions dans lesquelles se transforment les précipités pourra être utile pour séparer dans les conditions les meilleures certains métaux. C'est ainsi que, dans la séparation du manganèse à l'état de sulfure, il sera très avantageux d'obtenir le précipité à l'état de sulfure vert, beaucoup plus facile à laver que le sulfure rose.

On sait depuis longtemps que l'addition de sels étrangers ou d'acides peut déterminer la précipitation des corps à l'état colloïdal; mais cette addition exerce une action analogue sur les précipités.

Nous avons vu quelle était l'action des sels étrangers employés empiriquement pour la précipitation nette des corps; celle des acides est encore plus marquée. Lorsque les premiers lavages ont éliminé la plus grande partie des sels étrangers et des acides, les filtrations deviennent de plus en plus difficiles, par suite d'une rétrogradation dans l'état de condensation des précipités. Outre l'inconvénient qui résulte de la longueur des dernières filtrations, on est exposé à perdre à travers le filtre une proportion notable du précipité, si l'on veut pousser les lavages jusqu'au bout. Les observations précédentes nous suggèrent un moyen très simple d'y remédier, s'il s'agit de précipités insolubles dans les acides dilués.

Lorsque, par exemple dans l'analyse d'un mélange de sels, on aura précipité les métaux précipitables en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, qu'on voudra les séparer par lavage des métaux restant en solution, et qu'on s'apercevra que les lavages deviennent de plus en plus lents, il suffira d'ajouter une trace d'un acide, pour que les filtrations redeviennent aussi faciles qu'au début; on éliminera ainsi complètement les métaux qui restaient en solution, et les métaux précipités seront ainsi séparés dans une liqueur ne contenant qu'une trace de cet acide, dont la présence ne sera pas gênante, s'il a été convenablement choisi.

De même, dans un dosage d'acide sulfurique par précipitation à l'état de sulfate de baryum, il sera avantageux de maintenir les liqueurs acides, à partir du deuxième ou du troisième lavage, par un peu d'acide chlorhydrique, dont l'addition ne présentera, du reste, aucun inconvénient.

Nous avons vu, par l'exemple du sulfure d'antimoine,

que la condensation des précipités par les acides était d'autant plus rapide que la proportion de ces derniers était plus grande. Pour des acides différents en proportion équivalente, c'est l'acide le plus énergique qui exerce l'influence la plus grande sur la condensation des précipités. C'est ainsi que, si l'on veut doser par précipitation de l'acide sulfurique libre contenu dans une liqueur, il sera beaucoup plus avantageux d'employer du chlorure de baryum que de l'acétate de baryte, à moins que, dans ce dernier cas, on ajoute au préalable de l'acide chlorhydrique.

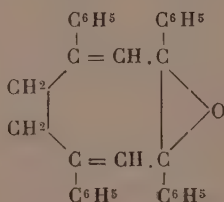
L'addition d'un acide, surtout d'un acide minéral, sera encore utile pour précipiter dans de bonnes conditions pour le lavage les sulfures métalliques précipitables par l'hydrogène sulfuré, en général, et principalement certains sulfures à transformations lentes, tels que le sulfure de platine. Quant aux métaux qu'on ne peut précipiter à l'état de sulfure qu'en liqueur alcaline par le sulfhydrate d'ammoniaque, leur lavage est beaucoup plus long et plus difficile que celui des métaux précipitables en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré. Aussitôt qu'après les avoir précipités, on rend la solution acide, ce qu'on ne peut faire qu'au moment de la séparation du zinc et du manganèse, on constate que les sulfures de nickel et de cobalt se condensent immédiatement et peuvent être séparés très rapidement par filtration.

On pourrait multiplier ces applications; mais j'espère que celles que je viens de citer suffiront pour montrer que l'étude des transformations des précipités peut présenter un intérêt pratique en chimie et en analyse en même temps qu'elle nous donne des renseignements théoriques sur l'état des corps au moment de leur formation et sur les modifications moléculaires qu'il peuvent éprouver une fois formés.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DE LA DYPNOPINACONE ET DE SES DÉRIVÉS ;

PAR M. M. DELACRE.

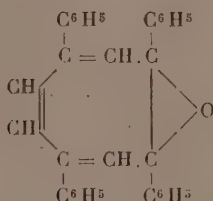
J'ai attribué précédemment à l'albo-dypnopinacoline la formule suivante :



J'ai fait valoir quelques arguments d'après lesquels la lutéo-dypnopinacoline appartient au même type, et prouvant notamment que l'un des deux isomères n'est pas le résultat d'une transposition pinacolique subie par l'autre. J'ai rappelé que ces deux isomères se déshydratent en donnant $C^{32}H^{24}$, respectivement les al-dypnopinacolènes et le lut-dypnopinacolène. D'une manière analogue, ils s'oxydent en deux déshydro-isomères $C^{32}H^{24}O$. Je vais m'attacher aujourd'hui à décrire les faits nouveaux relatifs à ces dérivés, ils montreront d'une façon convaincante le parallélisme de leurs propriétés.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉSHYDRO-AL-DYPNOPINACOLINE ET SES DÉRIVÉS.



I. — Déshydro-al-dypnopinacoline.

Ce produit a été obtenu antérieurement ⁽¹⁾ par l'action de l'acide nitrique sur une solution acétique d'al-dypnopinacoline. Sur 30^g de celle-ci, dissous dans 400^g d'acide, on fait agir 13^{cm³} d'acide nitrique fumant; on chauffe au bain-marie pendant un jour à un jour et demi, on ajoute 10^{cm³} d'alcool et l'on abandonne au repos. On a recueilli ainsi 15^g de déshydro. La solution acétique n'a donné aucun dépôt par concentration; on l'a précipitée par l'eau et l'on a lavé le précipité à l'alcali. En l'extrayant par 150^g d'alcool bouillant, il est resté 3^g, 7 de produit insoluble, tandis que la solution filtrée a déposé encore 5^g de déshydro.

Je n'ai pas cru devoir, pour le moment, m'arrêter à l'étude du résidu insoluble qui contient deux ou trois produits.

Préparation. — Dans un mélange de 80^g d'al-dypnopinacoline et de 500^g de sulfure de carbone, contenu dans un ballon plongeant dans un bain d'eau froide, et relié avec un réfrigérant à reflux, on introduit goutte à goutte 31^g

(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3^e série, t. XXIX, 1895, p. 862.

de brome étendu de son volume de sulfure de carbone. L'opération ne se fait pas au soleil. L'action est immédiate. On distille ensuite le dissolvant et l'on transvase la masse résiduelle encore chaude dans une capsule pour continuer l'évaporation, d'abord à l'air libre, puis au bain-marie. Le produit pulvérisé est traité par environ 200^g d'alcool à l'ébullition et à reflux. On essore à froid et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool (15 : 600^g).

Opération I. — Rendement pour deux préparations parallèles : 80^g, 130^g (fus. 177°) de cristaux de premier jet. La concentration des alcools à 1^l a permis de recueillir une seconde portion de cristaux qui a donné 10^g après une nouvelle cristallisation.

Opération II. — Rendement 130^g de premier jet et 8^g des concentrations.

Opération III. — Rendement 130^g de premier jet et 14^g des concentrations.

L'examen de ce qui reste dans les solutions mères, après le dépôt des cristaux que nous venons de mentionner dans ces trois opérations, est d'une recherche assez délicate.

Dans un essai identique mais non mentionné ici, nous avons pu extraire de ces résidus des traces de dypnopinacone qui furent caractérisées par formation de lutéodypnopinacoline-2. Je n'ai jamais pu répéter cette expérience éminemment intéressante et instructive, et par conséquent, nous avons lieu de craindre une confusion qui aurait pu se produire.

Espérant isoler, dans les eaux mères de l'opération I, l'al-dypnopinacoline qui aurait pu servir à déterminer la présence de la dypnopinacone, j'y ai ajouté environ 5 pour 100 de potasse, et fait bouillir à reflux pendant 2 heures. Le produit, précipité par l'eau, a cristallisé difficilement dans l'alcool. En évaporant à siccité au bain-

marie cette nouvelle solution alcoolique, et reprenant par l'alcool, la cristallisation n'a guère été facilitée. Cependant on a pu retirer, à côté d'une certaine quantité de déshydro (environ 4^g), une petite quantité de cristaux vitreux (fus. 200°).

Nous avons tout d'abord pris ces derniers pour la déshydro-monobromée qui sera décrite plus loin, mais la forme aciculaire qu'ils affectent par cristallisation dans l'acide acétique nous a engagé à examiner la question de plus près.

Dans l'opération III, où au lieu de 31^g, ce qui constituait un petit excès de brome, j'avais employé 30^g (entre 9^{cm³}, 5 et 10^{cm³}), le dépôt des dernières concentrations, lavé à l'alcool, a fourni une très petite quantité d'un produit secondaire semblable (fus. 198°).

En traitant ensemble, avec beaucoup de patience, les résidus des opérations II et III, j'ai pu retirer une petite quantité de cristaux vitreux. Ceux-ci, cristallisés deux fois dans chaque fois environ 10^g d'acide acétique, ont donné 1^g de cristaux vitreux (fus. 200°) exempts de brome.

Analyse.

Substance	0,2252
H ² O.....	0,1153
CO ²	0,7133
	0,0182
	0,0012
C pour 100.....	88,72
H » 	5,68

Nous ne voyons pas la conclusion à tirer de cette analyse. Nous retrouverons peut-être ce même produit dans l'action de l'acide nitrique sur l'albo-dypnopinacoline, nous pourrions alors l'amener à l'état de pureté, puisque le rendement semble meilleur.

Purification. — 264^g (premiers jets des opérations I

et II) sont cristallisés dans l'alcool; pour faciliter la manipulation, on prend 600^g d'alcool pour 15^g du produit; les filtres étant épuisés par l'alcool bouillant, cela porte la quantité de dissolvant à 10800^g ou 11000^g. Il s'est déposé 220^g de produit de premier jet, presque blanc ⁽¹⁾ fondant à 177°. Les concentrations ont donné : 1° 26^g du même produit; 2° 2^g de belles aiguilles jaunes (fus. 174°), qui ont exigé pour se dissoudre 50^g + 10^g + 10^g d'alcool bouillant; cette solution a déposé des aiguilles blanches (fus. 174°); 3° la concentration de 50^{cm}³ dépose un produit contenant de l'huile; on apprécie son poids à 1^g; recristallisé, il dépose des aiguilles semblables aux précédentes; 4° l'évaporation à siccité au bain-marie de tous les alcools abandonne une résine semi-solide n'atteignant certainement pas 0^g,5. Après en avoir chassé les résidus amyliques par plusieurs évaporations avec de l'alcool, on fait cristalliser dans le même dissolvant; on en retire, à côté des aiguilles, des traces de cristaux ressemblant au produit secondaire fondant vers 198°, mais que nous n'avons pu identifier.

Nous avons utilisé seulement, dans les réactions que nous avons étudiées, le produit de premier jet de cette purification. Nous croyons pouvoir le regarder comme pur.

Propriétés. — La déshydro-al-dypnopinacoline se présente en aiguilles blanches, soyeuses et très fines, mais ne formant pas sur les filtres un feutre comme le dérivé lutéé correspondant.

Elle fond à 177° (vér. et corr.). Sa solubilité dans l'alcool bouillant est de 15 pour 500^g. Pour la solubilité à

(1) Une nouvelle cristallisation, soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique, suffirait à rendre le produit parfaitement blanc.

froid dans ce même dissolvant, la purification que nous avons signalée donne par différence 3 pour 1000.

20^g de produit pur se dissolvent facilement dans 70^g d'acide acétique bouillant; la solubilité est même plus élevée que ne l'indiquent ces chiffres. 35^g dissous dans 300^g du même dissolvant, ont déposé à froid 33^g de produit séché.

Nous avons soumis à l'analyse élémentaire un échantillon du premier jet de notre purification, après l'avoir fait cristalliser encore une fois pour éliminer les poussières pouvant souiller un produit préparé en grand. Le produit a été séché à 110° (1) :

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	g 0,1104	g 0,3433
H ² O.....	0,0574	0,1769
CO ²	0,3558	1,1093
	0,0081	0,0263
	0,0024	0,0040

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour C ³² H ²⁴ O.
C pour 100.....	90,48	90,52	90,56
H » 	5,77	5,72	5,66

La déshydro-al-dypnopinacoline est sans action sensible sur la potasse alcoolique solidifiable : 5^g de produit, chauffés à reflux pendant 12 heures au bain d'huile à 140°, avec 50^g de potasse alcoolique solidifiable, ont donné, après précipitation par l'eau, dessiccation et cristallisation dans 200^g d'alcool, 3^g, 7 de cristaux de premier

(1) Toutes les analyses mentionnées dans ce travail ont été exécutées par mon assistante, M^{lle} A. De Wilde. Je suis heureux de lui adresser ici tous mes remerciements.

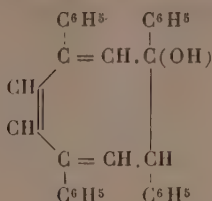
jet constitués par du produit non attaqué fondant à 177° .

Alors que la déshydro-lut résiste remarquablement à l'action de la chaleur, le dérivé qui nous occupe est assez facilement décomposé; 90^{g} de produit ont été distillés sur une toile métallique dans un ballon distillatoire de 500^{cm^3} et à col assez haut. On a d'abord chauffé avec un bec, la décomposition n'a pas tardé à se manifester par dégagement d'aldéhyde benzoïque. On a maintenu la même chaleur pendant assez longtemps, pour éviter le passage de produit non décomposé dont les expériences antérieures nous avaient démontré la présence. La quantité d'aldéhyde ainsi recueillie s'élevait à environ 3^{g} .

On a ensuite chauffé violemment avec trois becs; il a passé 2^{g} d'un mélange d'aldéhyde et de liquide très épais. Peu après l'apparition de ce dernier, on a changé le récipient et obtenu ainsi 10^{g} de résine fusible rougeâtre. La masse restant dans le ballon distillatoire était un brai friable; le verre du ballon était partiellement fondu. Les 10^{g} dissous dans 150^{g} d'acide acétique, ont déposé des traces d'un produit fondant à 210° , trop peu soluble dans l'acide bouillant pour le faire recristalliser. La solution acétique précipite par son volume d'alcool une résine qui, reprise par un peu d'acide, n'a donné qu'un produit gommeux sans cristaux.

Dans une expérience antérieure, exécutée plus rapidement, j'ai trouvé, à côté du produit distillé sans modification (7^{g} pour 32^{g} mis en œuvre), 2^{g} à 3^{g} de gros cristaux fondant à 204° ; nous ne nous sommes pas arrêté à son étude. Serait-il identique au produit (fus. 200°) retiré en petite quantité de la préparation de la déshydro-al-dypnopinacoline?

II. -- Alcool déshydro-al-dypnopinacolique.



Préparation (1). — 20^g de déshydro pure, 550^g d'alcool non dénaturé et 400^g d'amalgame de sodium à 3 pour 100 sont mis en contact (2 jours) et finalement chauffés à reflux au bain-marie ($\frac{1}{2}$ jour), jusqu'à ce que le mercure soit presque complètement liquide à froid. Cinq opérations semblables ont été mises en œuvre.

Le mélange est filtré et le mercure séparé mécaniquement. Les solutions, acidulées par l'acide acétique, sont concentrées au tiers et précipitées par l'eau. Le précipité, recueilli par essorage, est réuni aux cristaux obtenus par première filtration; quant à la solution, privée d'alcool par distillation, elle n'a plus donné aucun précipité.

Les produits secs réunis ont été lavés à chaud par 500^g d'alcool ayant servi à laver les filtres. On sépare à froid la solution du précipité que l'on dessèche parfaitement.

On le dissout dans environ 500^g de benzène et l'on filtre :

Dépôt <i>a</i>	55 ^g
Concentration <i>b</i>	25
Concentration <i>c</i>	7
Évaporation <i>d</i>	5
(après lavage à alcool froid).	

Ces quatre échantillons sont constitués par l'alcool que nous avons à décrire ici. Il n'y a que le dernier qui con-

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 1024.

tienne une impureté en quantité appréciable. L'avant-dernier n'en contient que des traces.

8^e de *a* pulvérisés sont dissous dans 600^e d'alcool bouillant. Après filtration, il se dépose 3^e, 2 (fus. 185°, 5), mais cette séparation a été exécutée trop vite, la cristallisation étant d'une lenteur extrême; on a recueilli un second dépôt de 3^e, 9 (fus. 185°) (analyse). Un dernier dépôt sans concentration pesait 0^e, 35 (fus. 183°, 5). Enfin, par forte concentration de l'alcool mère, il s'est déposé 0^e, 5 (fus. 181°) de magnifiques cristaux pointus semblables d'aspect aux précédents.

6^e de l'échantillon *c*, dissous dans 450^e d'alcool bouillant, puis filtrés, ont déposé, après 2 jours, 4^e, 85 (fus. 182°), par concentration on a recueilli 0^e, 9 du produit semblable (fus. 180°).

5^e de l'échantillon *d* sont dissous dans 300^e + 50^e d'alcool bouillant; on filtre; après 2 jours, il se dépose 1^e, 45 de beaux cristaux (fus. 179°). Cette séparation trouble la solution qui, après avoir été clarifiée par la chaleur, dépose, après 8 jours, 1^e de cristaux bien formés (fus. 178°), mais ne paraissant pas pointus. Par concentration, on a recueilli 2^e de produit semblable, mais mélangé avec un produit d'aspect porcelané et friable (probablement de la déshydro non attaquée).

Nous sommes donc très près de la vérité en disant que cette opération, mettant en œuvre 100^e de déshydro-al, nous a fourni 92^e d'alcool correspondant. Restent les produits contenus dans les premiers alcools de lavage.

Nous en avons retiré :

A. Après concentration et par un très long repos 1^e, 2 et 1^e contenant un produit farineux. En les faisant cristalliser dans les alcools mères des dernières concentrations précédentes, nous avons retiré : 1° des cristaux vitreux qui contenaient seulement deux ou trois petites houppes

soyeuses. On a lavé ces cristaux avec un peu d'alcool chaud et séparé après refroidissement : 1° 1^g,4 qui, cristallisés deux fois dans l'alcool, fondent à 182°-183°; 2° dépôt farineux qui, recristallisé dans l'alcool mère des 1^g,4, a donné en premier dépôt des cristaux vitreux semblables et en second dépôt quelques houppes en quantité si faible qu'il eût été impossible d'en déterminer même le point de fusion.

B. Par précipitation une résine qui, reprise par l'alcool, est restée longtemps gommeuse; par plus d'alcool elle a déposé un mélange de cristaux vitreux et d'aiguilles dont le poids total ne dépassait pas quelques centigrammes.

Propriétés. — L'alcool déshydro-al-dypnopinacolinique se présente en magnifiques cristaux vitreux et transparents. Ils fondent à 185°-186°.

Analyse.

Substance.....		0,3358
H ² O.....		0,1858
		1,0865
CO ²		0,0180
		0,0046
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ³² H ²⁶ O.
C pour 100.....	90,08	90,14
H » 	6,15	6,10

8^g de produit pur demandent pour se dissoudre 650^g d'alcool bouillant. 61^g cristallisés de cette façon dans 5050^g d'alcool ont déposé en premier jet 52^g; la concentration à 700^{cm}³ a donné 9^g et, à 200^{cm}³, 0^g,5; ce dernier produit, semblable d'aspect, fond à 180°; après recristallisation dans l'alcool à 183°.

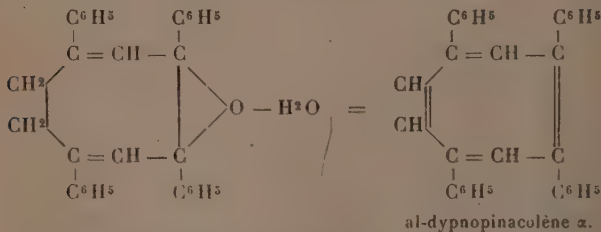
La principale réaction de notre alcool est sa déshydratation par le chlorure d'acétyle ou l'acide acétique; nous la décrivons dans un paragraphe spécial.

La potasse alcoolique dans les conditions ordinaires est sans action sur lui (5^g et 50^g de potasse alcoolique solidifiable pendant 8 heures à 140° à reflux).

Il distille sans aucune modification sensible dans le vide. L'action du brome en solution dans le sulfure de carbone n'a produit que des résines incristallisables. Cette réaction que nous comptons utiliser largement pour régénérer les dynopinacolines de leurs alcools ne nous a donné, jusqu'aujourd'hui que des résultats très peu satisfaisants.

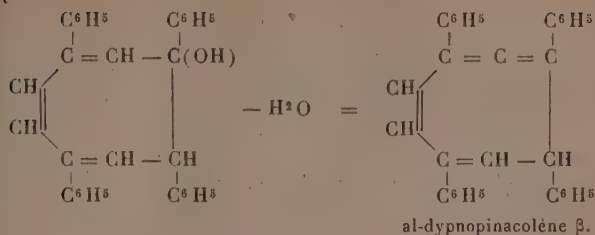
Al-Dynopinacolène β .

La déshydratation de l'al-dynopinacolone par l'acide acéto-chlorhydrique m'a donné, il y a 20 ans (1), les deux pinacolènes α et β , mais ce dernier en proportion excessivement minime. Les études ultérieures sur ces carbures n'ont pas fourni de méthode avantageuse pour le préparer. La préparation de ce dérivé β est longue par déshydratation de notre alcool, mais, passant par des réactions qui, à partir de la pinacolone, sont presque quantitatives, elle devient une excellente méthode. De plus elle permet d'interpréter la constitution de ces deux carbures.



(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3^e série, t. XXXIX, 1895, p. 886.

el



Cette formule de l'al-dypnopinacolène β contient en chaînon $=C=$ que le lecteur pourrait se refuser à admettre. Sans vouloir discuter ce point délicat actuellement, nous croyons devoir rappeler l'existence de la pyrodypnopinacoline $C^{32}H^{22}O$ et du pyrodypnopinacolène $C^{32}H^{22}$ (1), que nous avons toutes raisons de faire dériver, comme l'al-dypnopinacoline elle-même, du cyclo-octométhylène. $C^{32}H^{22}$ contiendrait donc une chaîne cyclique $C^8H^2(C^6H^5)^4$. Les faits nous amènent donc à une conclusion analogue à celle que nous adoptons pour l'al-dypnopinacolène β .

Déshydratation par le chlorure d'acétyle. — 30^g d'alcool sont chauffés à reflux pendant quelques instants avec 370^g de chlorure, puis on distille le mélange jusqu'à siccité. Le produit sec est bouilli avec 200^g d'alcool que l'on sépare après 12 heures de repos et qui dépose ensuite quelques beaux cristaux vitreux.

La masse sèche restante qui pèse 30^g est bouillie avec 400^g d'alcool; on filtre à chaud : le premier dépôt (2^{es}) est en paillettes nacrées (fus. 162°); le second, après plus longtemps, sans concentrer, pèse 0^g,8, fond vers 130°; c'est manifestement un mélange. On réunit à ce dernier dépôt les quelques cristaux vitreux antérieurs, et on les

(¹) *Ibid.*, Classe des Sciences, 1902, p. 251.

épuise assez rapidement par 30^g d'alcool bouillant. Le produit non dissous, séparé par filtration, est formé principalement de cristaux vitreux; il pèse 0^g,5 et fond à 168°-170°. Sa combustion (analyse I) suffit à nous indiquer un hydrocarbure; nous supposons que c'est l'aldynopinacolène α .

Le restant des 30^g est épuisé par deux fois 600^g d'alcool bouillant. Ces solutions déposent chacune en premier jet 5^g de carbure β en paillettes. Une première concentration avec les autres alcools précédents a donné un échantillon de produit semblable qu'on a séparé. Une seconde concentration a déposé 0^g,7 d'un mélange contenant des aiguilles et fondant vers 147°. On a chauffé cet échantillon un instant avec 30^g d'alcool et filtré pour séparer autant que possible les cristaux vitreux qui se dissolvent plus difficilement; à froid, il s'est déposé 0^g,45 d'aiguilles mélangées de cristaux vitreux. La combustion ci-dessous (analyse II) suffit à montrer que ces aiguilles sont un hydrocarbure; il est probablement nouveau.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,2582	0,0707
H ² O.....	0,1381	0,0385
CO ²	0,8672	0,2116
	0,0130	0,0226
	0,0022	0,0072
C pour 100.....	93,20	93,10
H " ".....	5,95	6,05

L'action du chlorure d'acétyle se manifeste donc ici exclusivement comme agent déshydratant.

Le restant du produit, épuisé, comme nous l'avons dit, par l'alcool est constitué par le carbure β ; nous nous en sommes servi pour déterminer sa solubilité, son point de fusion et sa composition.

5^g de produit sec ont exigé, pour se dissoudre presque

complètement, 600^g d'alcool bouillant. Après filtrations, il s'est déposé 4^g,45 de produit fondant à 169° (anal. I), formant sur le filtre un dépôt qui est à sec d'une extrême légèreté et constitué de paillettes d'un éclat argenté remarquable. Nous avons constaté que les dépôts antérieurs ne possédaient pas cet éclat au même degré. Les concentrations de l'alcool ont déposé 0^g,4 (fus. 168°), puis 0^g,05 de produits semblables.

Analyses.

	I.	II.	III.
Substances, ...	0,1350	0,1045	0,4458
H ² O, ...	0,0726	0,0566	0,2407
CO ² , ...	0,4320	0,3437	1,5232
	0,0275	0,0110	0,0131
	0,0063	0,0052	0,0021
	Trouvé.		
	I.	II.	III.
C pour 100, . . .	94,07	93,87	94,10
H » 	5,98	6,01	5,99
			Calculé pour C ³² H ²⁴ .
			94,12 5,88

La bromuration de ce carbure nous a fourni une petite quantité de bromure (fus. 183°) qui a accusé 16,60 pour 100 de brome (C³²H²³Br = 16,43 pour 100). L'albo-dypnopinacolène β monobromé préparé par M. Da Costa fondait à 186° (¹).

Déshydratation par l'acide acétique. 5^g d'alcool ne se dissolvent pas à l'ébullition dans 50^g d'acide; on double la quantité de dissolvant, et l'on fait bouillir à reflux pendant 24 heures. Les produits de la réaction paraissent en tous points semblables à ceux formés par le chlorure d'acide.

(¹) Thèses de Chimie sous la direction de M. Delacre, fasc. 2, p. 34, Gand, 1911.

III. — Action de l'acide acéto-bromhydrique sur la déshydro-al-dypnopinacoline.

350^g d'un acide acétique saturé à froid d'acide bromhydrique gazeux sec sont dilués par le même poids d'acide acétique. On introduit dans le mélange 30^g de déshydro et, après avoir abandonné la préparation pendant 24 heures à la température ordinaire, on le chauffe au bain-marie pendant 4 jours.

Deux opérations semblables sont versées dans 4^l d'eau froide. Il se manifeste une odeur très nette analogue à celle du bromure d'éthyle. On chauffe le mélange aqueux à commencement d'ébullition (1). On essore le produit à froid et l'on abandonne à la dessiccation.

On le fait bouillir 1 jour à reflux avec 500^g d'alcool, on essore à froid, puis on soumet le produit à un second traitement semblable avec le nouvel alcool. Il reste 50^g de produit sec.

Celui-ci, cristallisé dans l'alcool (8 : 600), a donné :

Non dissous	9 ^g	
Premier jet.....	32	(fus. 178°)
Concentration.....	4	(fus. vers 170°)
Résidu à siccité.....	4	
donnant par cristallisation..	1,5	(fus. vers 150°)(2)

La fraction 9^g de produit non dissous, recristallisée dans 1200^g d'alcool, a donné en premier jet 6^g (182°).

Il faut plusieurs cristallisations pour faire atteindre au

(1) En poussant la distillation un peu plus loin nous avons recueilli 50cm³ de liquide qui avait nettement une odeur suave, mais était homogène; il ne se troublait pas par dilution au moyen d'eau.

(2) Cette fraction recristallisée a donné, à côté du produit principal, quelques paillettes: elles sont peut-être semblables à celles que nous avons trouvées dans une opération par hasard par concentration des premiers alcools de lavage. Ce produit (environ 1^g), malgré son apparente pureté, ne fondait pas nettement (151°-163°).

produit, son point de fusion le plus élevé (190°). De même, il est difficile d'obtenir un produit parfaitement blanc; il conserve le plus souvent une légère coloration grisâtre. Ce sont de petits cristaux ramassés et vitreux.

Analyse.

Substances.....	g	0,3958	
H ² O		0,2209	
CO ²		1,2673	
		0,0357	
		0,0038	
			Calculé
	Trouvé.		pour C ³² H ²⁶ O.
C pour 100.....	90,04		90,14
H » 	6,17		6,10

10^g se sont dissous facilement à chaud dans 10^g de benzène (excès); 6^g,5 de produit blanc (fus. 181°) se déposent par un long repos. L'addition de ligroïne provoque le dépôt de 1^g,5 de produit (fus. 180°). L'amalgame de sodium est sans action, le produit analysé ci-dessus a été au contact de ce réactif.

L'action successive de l'acide acétique bromhydrique, de l'eau et de l'alcool sur la déshydro-al-dypnopinacoline se manifeste donc par une hydrogénation : C³²H²⁴O est devenu C³²H²⁶O. Le nouveau produit a certains caractères des alcools; le chlorure d'acétyle le transforme en chlorure C³²H²⁵Cl; l'acide acétique ni l'anhydride n'ont donné de produits nets.

Chlorure. — 15^g d'alcool sont chauffés à reflux avec 300^g de chlorure d'acétyle. La solution est rapidement claire. Le lendemain, elle a déposé de belles aiguilles. On concentre le mélange tel que, à moitié; il se dépose 10^g de produit.

Celui-ci est dissous dans 20^g de benzène, on ajoute 80^g de ligroïne (éb. 100°-110°); on chauffe et l'on filtre. Le dépôt de belles aiguilles soyeuses, recristallisé de la même façon, donne des aiguilles (fus. 194°, 5) (dos. I). Une troisième purification semblable donne un échantillon (fus. 196°, 5) (dos. II). Le liquide mère de ce dernier dépôt, concentré à moitié, dépose des aiguilles (fus. 192°-193°) (dos. III).

Dosages.

	I.	II.	III.
Substances	0 ^g , 2146	0 ^g , 3155	0 ^g , 1952
NO ³ Ag $\frac{N}{10}$	5 ^{cm} ³ , 2	7 ^{cm} ³ , 0	4 ^{cm} ³ , 3
	Trouvé pour 100.		
	I.	II.	III.
Cl.....	7,65	7,86	7,82
			Calculé pour C ³² H ²⁶ Cl.
			7,98

La solution de chlorure d'acétyle, filtrée, a été distillée à siccité au bain-marie. Le résidu, repris par l'acide acétique, donne un premier dépôt d'aiguilles cotonneuses fondant à 180° (chlorure) et un second de cristaux vitreux lamellaires (environ 0^g, 1) (fus. 213°, 5). Celui-ci est peut-être l'acétate, mais nous n'avons pu l'obtenir par un autre moyen.

Action de l'alcool éthylique sur le chlorure. -- Par l'alcool ordinaire, il régénère intégralement l'alcool primitif. En dissolvant 1^g de chlorure dans 100^g d'alcool à 99°, 5, si l'on abandonne la solution claire, sans la filtrer, à un repos prolongé, il se forme des cristaux énormes certainement différents de l'alcool primitif (0^g, 85, fus. 179°). Malgré la grande netteté des cristaux (et peut-être à cause de leur dimension) ce produit n'a pas donné

à l'analyse des résultats suffisamment concordants ⁽¹⁾ pour conclure à la formation d'un éthylate.

Action de l'alcool méthylique sur le chlorure. — 1^g est traité par 100^g d'alcool méthylique; ce mélange, qui devient rapidement trouble au bain-marie, paraît le siège d'une réaction immédiate. On décante sur un filtre; la solution dépose 0^g,35 d'aiguilles vitreuses (fus. 191°) (analyse). Un second épuisement du produit non dissous, par le même alcool, donne 0^g,30 de cristaux de méthylate semblables (fus. 188°).

Analyse.

Substance.....	0 ^g ,1109	
H ² O.....	0,0645	
CO ²	0,3510	
	0,0123	
	0,0026	
	Calculé	
	pour	
	Trouvé.	C ³² H ²⁵ O.CH ³ .
C pour 100.....	89,98	90,00
H » 	6,46	6,36

Action de l'acide acétique sur le chlorure. — 1^g,75 de chlorure demande pour se dissoudre 70^g d'acide acétique bouillant. La solution, rouge orangé à chaud, devient incolore à froid et dépose 0^g,75 d'aiguilles vitreuses (fus. 185° en rougissant); c'est un chlorure assez fortement altéré.

(¹) Voici ces résultats :

	I.	II.	II.
Substance	0 ^g ,2779	0 ^g ,3216	0 ^g ,2373
C pour 100	90,13	89,76	89,62
H » 	6,23	6,37	6,27

Dosages.

Substance.....	0 ^g , 1299	
NO ³ Ag $\frac{N}{10}$	2 ^{cm³} , 3	
	Calculé	
	pour	
	Trouvé.	C ³² H ²⁵ Cl.
Cl pour 100.....	6,26	7,98

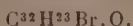
4^g, 8 du même chlorure, cristallisés d'abord dans 200^g, puis dans 100^g d'acide, ont donné 1^g, 6 qui contenait encore du chlore.

Les acides acétiques mères n'ont donné aucun dépôt par concentration au tiers. Bouillis à reflux pendant 1 jour et concentrés encore, ils ont déposé un produit qui, extrait par un peu d'acide bouillant, a laissé insoluble une résine rouge, tandis que la solution séparée n'a déposé qu'un produit mal cristallisé.

Action de l'anhydride et de l'acide acétiques sur C³²H²⁵OH. — 4^g bouillis pendant 3 jours avec 100^g d'acide acétique n'ont donné aucun produit cristallisable.

3^g ont été bouillis pendant 12 heures avec 50^g d'anhydride; la solution a déposé 2^g, 5 qui, après cristallisation dans l'acide acétique (70^g), se sont réduits à 1^g, 5 (fus. 186°). C'était du produit non transformé. En répétant cette expérience avec l'anhydride, dans des conditions à peu près semblables, la solution n'a rien déposé, même après 1 mois.

IV. — Déshydro-al-dypnopinacoline monobromée



On peut bromer la déshydro $\text{C}^{32}\text{H}^{24}\text{O}$; mais cette opération, si avantageuse pour le dérivé lutéo, l'est très peu pour son isomère albo qui nous occupe ici.

80^g de déshydro-al, dissous dans 400^g de sulfure de carbone, sont additionnés de 10^{cm³} de brome. Il ne se fait aucun dégagement gazeux. Le lendemain, la solution avait déposé quelques mamelons cristallins rouges. Par insolation ceux-ci ont disparu; le dégagement acide a commencé, puis il s'est déposé de fines aiguilles; l'insolation a duré 40 heures. Après distillation, évaporation et lavages à l'alcool, on a retiré avec beaucoup de peine une dizaine de grammes de bromure; le reste est un produit amorphe blanc, facilement fusible, qui refuse de cristalliser, même par insolation dans l'alcool où il est assez facilement soluble.

En introduisant directement dans un mélange d'al-dypnopinacoline et de sulfure de carbone, la quantité de brome correspondant à 2^{mol}, on observe, si l'on opère d'abord à l'ombre, les mêmes phénomènes que nous venons de signaler : d'abord dépôt de mamelons, remplacés ensuite par des aiguilles.

Préparation. — 80^g d'al-dypnopinacoline en présence de 500^g de sulfure de carbone sont additionnés au soleil de 20^{cm³} de brome. On ajoute à celui-ci son volume de sulfure de carbone pour éviter les pertes. Le grand dégagement de gaz se fait pendant l'addition, le ballon plongeant dans l'eau froide. On continue à exposer le mélange au soleil, mais il ne paraît pas se dégager beaucoup d'acide, bien que se forment peu à peu, sous l'influence des rayons solaires, les aiguilles que nous avons signalées plus haut.

Lorsque celles-ci ne paraissent plus augmenter (10 à 20 heures), on distille au bain-marie; il se dégage des torrents de gaz. Le résidu encore chaud et mou est transvasé dans une capsule; on évapore dans un courant d'air, puis au bain-marie. La masse pulvérisée est traitée trois fois par 500^g d'alcool à l'ébullition; on essore chaque fois à froid. Il reste pour deux opérations 159^g d'une poudre cristalline paraissant parfaitement homogène.

Les solutions alcooliques donnent, par concentration, un mélange de cristaux et de produit amorphe fondu. L'alcool restant, évaporé au bain-marie, donne une huile qui fume et qui se transforme à froid en une résine noire à odeur de caramel. Pulvérisée et traitée par l'alcool d'abord à froid, puis à chaud, elle peut fournir encore une certaine quantité de bromure; mais, en aucun cas, dans mes nombreuses expériences, il ne m'a été possible d'isoler autre chose à côté de la résine incristallisable.

Pour la purification des 159^g l'alcool (1) est seul indiqué, bien que le produit y soit peu soluble. L'emploi de la benzène-ligroïne et de l'acide acétique m'a parfois donné lieu à des déboires et j'attribue ces insuccès à ce que le produit brut insuffisamment traité par l'alcool contient peut-être une certaine proportion de bromhydrate de bromure. L'alcool exercerait une véritable réaction sur le produit brut.

145^g d'un bromure brut obtenu de la même manière ont été cristallisés dans l'alcool, 7^g ont été bouillis avec 600^g d'alcool.

Non dissous.....	12 ^g (recrist., fus. 201°, 5)
Cristaux, premier jet....	89 (fus. 201°, 8)
Première concentration..	13
Deuxième concentration.	23

soit un rendement de 137^g au lieu de 145^g.

(1) Ce dissolvant n'est d'ailleurs pas sans action.

Propriétés. — Le bromure pur, cristallisé dans l'alcool, se présente en bâtonnets vitreux d'un aspect assez caractéristique. Il fond à 201°-202°. Sa solubilité dans l'alcool à 94° bouillant ne dépasse pas 1 pour 100; à froid, dans le même dissolvant, elle est de 3 à 3,5 pour 1000. Nous étudierons, dans un travail ultérieur, la faible action que ce dissolvant exerce sur le produit.

5^g de bromure pur ont exigé pour se dissoudre 145^g d'acide acétique bouillant; par refroidissement il s'est déposé 3^g (fus. 198°, dos. I) (séché à 120°, dos. II). La concentration de l'acide a donné le même bromure dont le point de fusion avait seulement baissé de quelques degrés. Ce dissolvant exerce probablement, comme l'alcool, une faible action sur le bromure.

14^g ont exigé pour se dissoudre 90^g de ligroïne (éb. 80°-100°) bouillante. Il s'est déposé à froid 12^g.

5^g traités par 100^g de KOH alcoolique à 140° pendant jour ont donné, après cristallisation dans l'alcool, un produit non altéré qui fondait à 202° (dos. IV).

Dosages.

	I.	II.	III.	IV.
Substance....	0 ^g ,6449	0 ^g ,4134	0 ^g ,2821	0 ^g ,2723
NO ³ Ag $\frac{N}{10}$	12 ^{cm} ³ ,4	8 ^{cm} ³ ,0	5 ^{cm} ³ ,5	5 ^{cm} ³ ,4
Trouvé pour 100.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.
Br.....	15,41	15,47	15,59	15,87
				15,9

La déshydro-al-dypnopinacoline monobromée n'est pas attaquée par l'acide bromhydrique acétique. On opère comme il a été dit plus haut pour l'action de ce réactif sur la déshydro. Le produit cristallisé dans l'alcool fond à 196°. Traité par la potasse alcoolique à 140° et recristallisé dans l'alcool, il fond à 199°, 5-200° (dos. III).

V. — Réduction de la déshydro-al-dypnopinacoline monobromée.

5^g de bromure sont dissous à reflux dans 500^g d'alcool non dénaturé pour s'assurer que la solution est susceptible de devenir complète. On introduit, dans un mélange semblable un peu refroidi, 300^g d'amalgame de sodium à 3 pour 100. On chauffe de temps à autre au bain-marie à reflux, jusqu'à ce que le mercure soit complètement liquide à froid. L'opération dure environ 3 jours.

On a mis en œuvre par cette méthode 150^g de bromure (¹), soit 30 ballons. Les réductions étant terminées, on les abandonne pendant plusieurs jours au repos, en favorisant au besoin la cristallisation par agitation. On sépare le mercure mécaniquement, et l'on filtre. Les solutions alcooliques pour recueillir : 1^o les cristaux. Les alcools concentrés fortement, puis additionnés d'eau, fournissent par essorage : 2^o un précipité que l'on traite séparément.

1^o *Traitement des cristaux.* — Les papiers à filtrer alcalins sont épuisés systématiquement par 4^{kg}, 5 d'alcool. On concentre ces solutions pour recueillir un peu de cristaux. Les premières solutions sont précipitées par l'eau; on ajoute le dépôt filtré au précipité principal.

Les cristaux, épuisés successivement trois fois par chaque fois 500^g d'alcool bouillant, ont donné après refroidissement les dépôts suivants :

1 ^o	11 (fus. 157°)
2 ^o	16 (fus. 158°)
3 ^o	7 (fus. 155°)

(¹) Qui n'avait pas été cristallisé dans l'alcool, mais seulement épuisé par ce dissolvant. Je regrette que cette opération n'ait pas été faite avec un bromure cristallisé.

Le résidu, après dessiccation à l'air, a été épuisé par quatre fois 200^g de ligroïne (éb. 60° à 80°). On a recueilli :

1 ^o	10 ^g (fus. 174°)
2 ^e épuisement par le même dissolvant..	11
2 ^o	7 (fus. 176°-176°,5)
3 ^o	Néant
4 ^o	Néant

Nous avons considéré ces différents dépôts comme formés de produit pur. Pour nous en assurer, nous les avons traités ensemble par l'alcool :

1 ^{es} épuisement par 450 ^g	13,8 (fus. 177°; conc. 0 ^g ,7, fus. 172°)
2 ^e » 600....	4,9 (fus. 175°)
3 ^e » 600....	4,4 (fus. 177°,5; an.)

Nouvel épuisement par les alcools de 2 et 3 : 6^g.

Première concentration.. 2^g,5 (fus. 175°)

Deuxième concentration. 0^g,35 (fus. 167°-169°)

Évaporation à siccité : environ 0^g,5 lavé à l'alcool (fus. 166°). Ce dernier dépôt, cristallisé dans l'acide acétique, donne des cristaux vitreux caractéristiques. Le produit, purifié par la ligroïne, a donc fourni un seul produit; il est vrai que la purification par l'alcool de 27^g de ce corps a donné seulement 23^g.

Les dépôts alcooliques (11^g + 16^g + 7^g) ont été cristallisés d'abord dans les 400^g de ligroïne mère qui avaient déposé des cristaux, puis dans les 400^g qui n'en avaient pas fourni. On a recueilli de cette manière 13^g + 4^g (fus. 174°,5). Les concentrations ont donné 17^g de produit semblable, puis, par évaporation à siccité, 15^g qui se sont réduits à 14^g par lavage à l'alcool froid.

2^o *Traitement du précipité.* — Chaque fois par 500^g d'alcool :

1 ^{er} dépôt.....	9 ^g (fus. 145°) (1)
2 ^e »	5 (fus. 163°)
3 ^e »	5 (fus. 169°)
4 ^e »	2 (fus. 173°)

La concentration de ces trois derniers alcools avec celle des alcools des premiers épuisements (ayant donné $11^g + 16^g + 7^g$) a donné, avant les résines, en tout, avec les dépôts ($9^g + 5^g + 5^g + 2^g$), $32^g, 5$. Ceux-ci, dissous dans 400^g de ligroïne, ont donné $11^g, 2$ de cristaux (fus. 168°); puis : 1^{re} concentration, 9^g (fus. 161°); 2^e concentration, $6^g, 2$ (fus. 154° ; recrist., fus. 165° , puis 167°); à siccité, après lavage à la ligroïne, $2^g, 5$. Ceux-ci, cristallisés deux fois dans la ligroïne, fondent d'abord à 144° , puis à 163° ; ils ont l'aspect du produit principal. Les derniers alcools mères, précipités par l'eau, ont donné 11^g qui, séchés à la température ordinaire et repris méthodiquement par l'alcool, n'ont pu fournir de cristaux.

150^g de bromure ont donc fourni environ 110^g d'alcool. Il y a donc eu perte de 20^g environ représentés par des résines incristallisables. L'étude de l'action de l'alcool sur le bromure permettra peut-être d'arriver à élucider complètement la question.

Propriétés. — Le nouvel alcool fond à 177° - 178° , peut-être à 179° . On peut déduire des expériences précédentes sa solubilité dans l'alcool chaud. Il est très soluble dans le benzène; la ligroïne ne parvient pas à le précipiter de cette solution.

Cristallisé dans l'alcool, il se présente en cristaux brillants de forme ramassée. Dans la ligroïne, il se forme des cristaux aciculaires très réfringents d'aspect caractéris-

(1) Recristallisée (fus. 165°), la concentration donne une résine.

tique. Dans l'acide acétique, et même dans l'anhydride, les cristaux sont particulièrement nets. Les combustions ont été faites sur le produit (fus. $177^{\circ}, 5$) indiqué plus haut.

Analyses.

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1323	0,1501	0,4330
H ² O.....	0,0734	0,0844	0,2407
CO ²	0,3737	0,4236	1,3697
	0,0555	0,0657	0,0535
	0,0070	0,0066	0,0079

	Trouvé.			Calculé pour C ³² H ²⁶ O.
	I.	II.	III.	
C pour 100.	89,99	90,10	90,14	90,14
H pour 100.	6,15	6,24	6,18	6,10

Action de l'acide acétique et de l'anhydride. — 3^g, 8 d'alcool pur traités pendant 20 heures par l'anhydride acétique (50^g) bouillant ont déposé 1^g, 2 de produit (fus. 172°), mais qui n'était autre chose que le corps primitif. Le mélange avait une coloration rose. Même résultat en chauffant pendant 5 jours.

L'ébullition longtemps poursuivie d'une solution acétique n'a donné que des résines rouges incristallisables.

Chlorure. — 15^g d'alcool et 300^g de chlorure d'acétyle sont chauffés à reflux au bain-marie. La solution est rapidement complète. Le lendemain on distille au tiers au bain-marie, on laisse reposer et l'on sépare les cristaux.

a. Ceux-ci sont dissous dans 20^g de benzène, on ajoute 20^g de ligroïne, on chauffe un peu et l'on filtre. Il se dépose des aiguilles blanches soyeuses fondant vers 197°

avec décomposition (dos. I). Recristallisées une seconde fois de la même façon, elles fondent vers 194° (dos. II).

Dosages.

	I.	II.	
Substance.....	0 ^g , 2259	0 ^g , 3641	
NO ³ Ag $\frac{n}{10}$	5cm ³ , 0	8cm ³ , 1	
	<i>Trouvé.</i> I.II. <i>Calculé</i> <i>pour</i> C³²H²⁵Cl.		
Cl pour 100.....	7,84	7,88	7,98

b. La solution acide est distillée à siccité; le résidu, cristallisé dans l'acide acétique, donne de belles aiguilles de chlorure impur.

Action de l'alcool éthylique sur le chlorure. — 1^{re} dissous dans 100^g d'alcool à $99^{\circ},5$ chaud dépose lentement de gros cristaux (0^g, 8, fus. 179°).

Analyse.

Substance.....		0 ^g , 1509
$\text{H}^2 \text{O}$		0, 0836
CO^2		{ 0, 4284 0, 0657 0, 0034
		Calculé pour $\text{C}^{32} \text{H}^{26} \text{O}$.
	<i>Trouvé.</i>	
C pour 100.....	89,91	90, 14
H » 	6, 15	6, 10

C'est donc probablement l'alcool régénéré.

Action de l'alcool méthylique sur le chlorure. — 1^{re} chauffé avec 100^g d'alcool méthylique à l'ébullition; la

solution n'est pas complète; on filtre à chaud; il se dépose des lamelles prismatiques qui, recueillies sur un filtre, se présentent en magnifiques paillettes nacrées fondant à 189°.

Analyse.

Substance.....	0,0964
H ² O.....	0,0553
CO ²	0,2530
	0,0608
	0,0040

Calculé

pour

Trouvé. C³²H²⁵.O.CH³.

C pour 100.....	89,90	90,00
H » 	6,38	6,36

Action de l'acide acétique sur le chlorure. — On obtient de magnifiques aiguilles incolores, mais ce n'est que le chlorure ayant subi une réaction partielle. 1^{re} cristallisé deux fois dans chaque fois 50^e d'acide a donné 0^e,25 qui ont accusé 6 pour 100 de chlore (C³²H²⁵Cl = 7,98 pour 100). Il m'a été impossible, par des traitements répétés ou prolongés, d'éliminer complètement le chlore pour arriver ainsi à l'acétate.

DEUXIÈME PARTIE.

DÉSHYDRO-LUT-DYPNOPINACOLINE ET SES DÉRIVÉS.

I. — Déshydro-lut-dypnopinacoline.

Préparation. — On opère comme pour la préparation du dérivé albo, en employant la lutéo-dypnopinacoline α . Une opération de 80^g, pour laquelle on avait employé exactement 30^g de brome, lavée deux fois à l'ébullition avec 500^g d'alcool et essorée à froid, a donné 75^g de produit sec. Les alcools de lavage, distillés puis évaporés à siccité au bain-marie, ont fourni un résidu qui a été repris par l'alcool. Lavé après macération avec environ 100^g d'alcool en plusieurs fois, le résidu de 3^g,6, dissous facilement dans 200^g d'alcool bouillant, a déposé 2^g,3 de lutéo-dypnopinacoline (fus. 141°).

Nous avons répété la même expérience en employant un très petit excès de brome, soit 31^g, espérant améliorer encore le rendement et éviter la présence de produit β non attaqué. Nous avons recueilli 74^g de produit. Les alcools de lavage, évaporés, ont donné un résidu gommeux qui, traité systématiquement et plusieurs fois par 20^g à 30^g d'alcool bouillant, n'a donné que 1^g,1 de produit qui contenait encore de la lut-dypnopinacoline β .

Il y a donc lieu de croire qu'il se forme, en même temps que le déshydro, un peu de bromure. D'ailleurs, nos préparations ont été faites avec le brome du commerce et nous n'avons pas vu avantage à les perfectionner pour le moment.

Deux opérations de 80^g de lutéo α ont donné un produit brut qui a été pulvérisé, puis épuisé par l'alcool bouillant. Bien séché, il a donné par cristallisation dans

l'acide acétique (25^g : 500^g) 142^g en premier jet, puis 2^g par concentration.

Trois opérations semblables ont donné 240^g de produit lavé à l'alcool et, par cristallisation dans l'acide acétique, 215^g en premier jet et 5^g par concentration.

Propriétés. — La déshydro-lut-dypnopinacoline a été décrite antérieurement (¹). Elle distille sans décomposition et ne subit pas de réduction par l'amalgame de sodium.

2^g, 82 ont exigé pour se dissoudre environ 550^g d'alcool bouillant; la solution a déposé par refroidissement 2^g, 7.

25^g ont demandé 500^g d'acide acétique bouillant. Par refroidissement, la solution a déposé 24^g. La concentration a donné encore 0^g, 3 de cristaux.

II. — Action de l'acide acéto-bromhydrique sur la déshydro-lut-dypnopinacoline.

Préparation. — On opère comme il a été dit pour le produit albo correspondant. Deux opérations de 30^g ont donné 62^g de produit lavé avec 500^g d'alcool.

La cristallisation dans l'alcool (5^g : 600^g) a donné 55^g de diverses fractions fondant entre 184° et 187° et exemptes de brome. Les dernières concentrations ont fourni encore un peu du même produit, mais souillé par de la déshydro non attaquée.

En faisant dissoudre neuf opérations de 7^g chaque fois dans 600^g d'alcool, et recueillant sur un même filtre les résidus non dissous, ceux-ci pesaient 18^g. En faisant cristalliser ce produit dans l'alcool (5^g : 600^g), il s'est déposé des solutions filtrées (18^g de produit, fus. 187°). Le premier jet des cinq cristallisations fondait à 184°.

(¹) *Bull. Acad. Belg.*, 3^e série, t. XXII, 1891, p. 497.

Propriétés. — Le produit se présente en cristaux vitreux aciculaires, à aspect assez caractéristique, qu'on obtient assez facilement incolores. Il fond à 187° (corr. et vér.). Il se dissout dans son poids de benzène bouillant.

La combustion a été exécutée sur un produit de premier jet (fus. 184°) (an. I); le même échantillon, recristallisé deux fois dans l'alcool, fondait à 187° et a fourni (an. II) :

Analyses.

	I.	II.
Substances.....	0,4405	0,4171
H ² O.....	0,2427	0,2295
CO ²	1,3952	1,2855
	0,0572	0,0882
	0,0029	0,0045
	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	90,12	90,11
H »	6,12	6,11
		Calculé pour C ³² H ²⁶ O.
		90,14
		6,10

Cryoscopie du produit fondant à 187° (benzène, $88^{\circ}, 718$; cong., $5^{\circ}, 460$) :

Substance.	Abaissement.	M.
1,2689	0,175	408
1,5206	0,205	418
2,4346	0,330	415
3,4036	0,460	417
		426 (calc.)

Action du chlorure d'acétyle. — Dans certaines conditions, probablement lorsqu'on se sert de chlorure exempt d'acide acétique et de gaz chlorhydrique, on peut

faire cristalliser notre produit dans ce dissolvant. Citons un exemple :

10^g de produit et 200^g de chlorure d'acétyle ont été chauffés au bain-marie à reflux pendant quelques instants. La solution claire avait déposé le lendemain quelques cristaux vitreux très nets. On a distillé au bain-marie 120^g du dissolvant. La solution ainsi concentrée a déposé à froid 7^g de cristaux vitreux facilement dissous dans 10^g de benzène et donnant, par addition de ligroïne (50^g), 5^g de produit (fus. 183°) (dos. I). Celui-ci, recristallisé de la même façon, fond à 184°,5 (dos. II).

Dosages.

	I.	II.
Substance.....	0 ^g ,32	0 ^g ,20
NO ³ Ag $\frac{N}{10}$	1 ^{cm} ³ ,0	0 ^{cm} ³ ,3

Dans les conditions ordinaires, cette réaction se manifeste par formation d'un chlorure. 15^g se dissolvent facilement au bain-marie dans 300^g de chlorure. Après 24 heures, aucun dépôt ne s'étant formé, on distille à moitié, et, après un assez long repos, il se forme un précipité abondant qui n'est pas vitreux. On le sépare par filtration (14^g), tandis que la solution évaporée à siccité donne un résidu qui, repris par l'acide acétique, donne de belles aiguilles d'un chlorure impur.

Les cristaux (14^g) demandent, pour se dissoudre à chaud, 50^g de benzène. Par un excès de ligroïne il se dépose 11^g de mamelons qui, soumis à une seconde purification semblable, fondent à 217°.

Dosage.

Substance.....	0 ^g ,2531	
NO ³ Ag $\frac{N}{10}$	5 ^{cm} ³ ,6	
		Calculé pour
	Trouvé.	C ³² H ²⁵ Cl.
Cl pour 100.....	7,44	7,98

1^g de ce chlorure n'est pas complètement dissous dans 100^g d'alcool absolu; par refroidissement, il se sépare de la solution 0^g,55 de beaux cristaux vitreux aciculaires qui sont de l'alcool régénéré.

L'alcool méthylique manifeste une action assez bizarre : 1^g dans 100^g donne à l'ébullition un mélange trouble; en filtrant, on obtient par refroidissement des traces de petites aiguilles confuses qui ne fondent ni se modifient d'aspect à 224°. Le produit non dissous, bouilli une demi-heure avec 200^g d'alcool méthylique, contient encore 2 pour 100 de chlore.

2^g de chlorure, bouillis avec 160^g d'acide acétique, ne se dissolvent pas complètement; on filtre à chaud; il se dépose 1^g,75 d'aiguilles vitreuses (fus. 221°) (dos. I). Celles-ci, cristallisées deux fois dans l'acide acétique, donnent le dosage II. Un échantillon de chlorure bouilli avec quantité suffisante d'acide pendant 8 heures, puis cristallisé deux fois dans l'acide, donne le dosage III. Mais il ne nous a pas été possible d'arriver de cette manière à l'acétate pur.

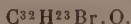
Dosages.

	I.	II.	III.
Substance.....	0 ^g ,1801	0 ^g ,1595	0 ^g ,1180
NO ³ Ag $\frac{N}{10}$	1 ^{cm} ³ ,9	1 ^{cm} ³ ,4	0 ^{cm} ³ ,5
Cl pour 100....	3,8	3,1	1,5

Action de l'acide acétique. — 7^g de produit, bouillis à reflux pendant 5 heures avec 100^g d'anhydride acétique, ont déposé 4^g de produit non transformé (fus. 182°).

L'acide acétique exerce une action curieuse que je n'ai pu élucider encore. On fait bouillir 5^g avec 100^g d'acide; il faut 15 minutes pour que la solution soit complète; elle reste claire pendant 3 heures, puis, l'ébullition continuant toujours, elle commence à se troubler; on chauffe pendant 1 heure encore. On filtre ensuite sur un filtre sans plis pour recueillir 2^g,1 d'un produit sableux ne fondant pas à 220°. La solution a déposé à froid 1^g,85. Réchauffée encore pendant 1 heure, elle a donné par un long repos deux sortes de cristaux bien formés. Le dépôt de 2^g,1 a donné à l'analyse : C 89,15; H 5,96 pour 100. Ce doit donc être un mélange et je n'ai pas trouvé le moyen de le faire cristalliser facilement.

III. — Déshydro-lut-dypnopinacoline monobromée



La bromuration bimoléculaire directe de la lutéodypnopinacoline ne donne que des résultats defectueux.

Préparation. — 80^g de déshydro-lut-dypnopinacoline sont mélangés à 600^g de sulfure de carbone; on introduit 31^g de brome. La réaction s'établit au soleil. Après 15 heures d'insolation, il s'était formé de superbes cristaux réfringents (fus. 197°-198°).

On distille le sulfure, on transvase le résidu encore mou dans une capsule. On évapore dans un courant d'air, puis au bain-marie. On obtient ainsi 95^g de produit qu'on pulvérise et qu'on fait bouillir avec 600^g d'alcool. On laisse refroidir et l'on sépare par essorage 87^g de produit sec. Celui-ci, cristallisé dans l'acide acétique (25^g : 600^g), donne 80^g de beaux cristaux en lamelles vitreuses aci-

culaires légèrement jaunes (fus. 195° - 196°) (dos. I). La concentration donne 3° de produit semblable.

Propriétés. — Ce bromure n'est pas réduit par l'amalgame. Par le zinc et l'acide acétique, il régénère la déshydro-lut-dypnopinacoline (fus. 189°). Il est attaqué par la potasse en donnant un ou plusieurs produits exempts de brome; mais la réaction est difficile à étudier, car les produits cristallisent très mal. L'action de l'alcool est plus intéressante.

L'alcool de lavage de la préparation précédente a donné de beaux cristaux vitreux (fus. 196° - 197°) et ressemblant aux cristaux acétiques. Ils ont donné le dosage II. Les cristaux (dos. I), bouillis pendant quelques heures dans l'alcool (3° : 400°), ont déposé des cristaux jaunes (fus. 186° - 187°) (dos. III).

Dosages.

	I.	II.	III.	II (grav.).
Substance.....	0 ^g ,3780	0 ^g ,3350	0 ^g ,3399	0 ^g ,3046
$\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$	7 ^{cm} ³ ,3	6 ^{cm} ³ ,8	6 ^{cm} ³ ,7	0 ^{cm} ³ ,1140 (Ag B)
Br pour 100...	15,45	16,25	16,04	16,17

Par ébullition, poursuivie pendant 15 jours, d'une solution alcoolique de bromure à 1 pour 100, on provoque la débromuration complète. J'étudierai cette réaction dans un Mémoire ultérieur.

CONCLUSIONS.

J'ai décrit dans ce Mémoire les deux déshydro-dypnopinacoline $\text{O}^{32}\text{H}^{24}\text{O}$ dérivées l'une de l'al-dypnopinacoline, l'autre des lut-dypnopinacolines $\text{C}^{32}\text{H}^{26}\text{O}$.

En poursuivant l'action du brome, j'avais espéré obtenir la pyrodypnopinacoline $\text{C}^{32}\text{H}^{22}\text{O}$. On a pu voir que j'ai

préparé à sa place deux bromures isomères $C^{32}H^{23}Br$.

Le parallélisme des propriétés des deux déshydro $C^{32}H^{24}O$ se poursuit dans l'action de l'acide bromhydrique acétique. Ce curieux réactif m'a conduit à deux alcools isomères $C^{32}H^{26}O$. C'est donc une action hydrogénante.

Si l'on se rappelle que la formule de l'al-dypnopinacoline représente un dérivé bihydré et tétraphénylé d'une chaîne en C^8 analogue à la chaîne benzénique, on conçoit que $C^{32}H^{26}O$ perde facilement H^2 . Mais, fait nouveau, le produit de cette oxydation reprend à HBr l'hydrogène qui lui est nécessaire pour revenir, non pas à une dypnopinacoline, mais à un alcool qui lui est isomère.

L'étude des bromures m'a conduit à une autre réaction curieuse. Alors que l'un d'eux n'est pas sensiblement attaqué par la potasse alcoolique et que l'autre ne l'est qu'avec grande difficulté, on peut débromurer celui-ci (lutéo) par ébullition très prolongée avec l'alcool seul. L'autre (albo) subit probablement une isomérisation dans ces mêmes conditions. J'ai remis à plus tard l'étude de ces réactions.

Il me suffira d'avoir montré aujourd'hui le parallélisme des propriétés des dypnopinacolines albo et lutéo. Dans de prochains Mémoires, je m'attacherai à déterminer les formules des six dypnopinacones et des sept dypnopinacolines connues (non compris les photodypnopinacolines). Mais, quel que puisse être ce résultat doctrinal, il restera moins certain que la classification expérimentale en deux groupes :

1° L'albo- et les homodypnopinacones dont les pinacolines donnent les al-dypnopinacolènes et la déshydro-al-dypnopinacoline;

2° Les lut-dypnopinacones dont les quatre pinacolines donnent le lut-dypnopinacolène et la déshydro-lut-dypnopinacoline.

ÉTUDE DANS LA SÉRIE DES FULVÈNES;

PAR M. CH. COURTOT.

[Suite et fin (¹).]

CINQUIÈME PARTIE.

Relations entre la couleur et la constitution
des hydrocarbures.

Thiele (²) a donné des lois relatives à la coloration des hydrocarbures fulvéniques; le chromophore, dans ces carbures, est constitué par l'enchaînement de trois doubles liaisons croisées (formule I).

La transformation d'une double liaison du noyau pentagonal en double liaison aromatique amoindrit la puissance de ce chromophore. Ainsi le benzofulvène donnera, toutes choses égales d'ailleurs, des dérivés moins colorés que le fulvène lui-même, et le dibenzofulvène donnera des dérivés encore moins colorés que les deux autres types.

Les synthèses d'hydrocarbures colorés que nous avons effectuées nous permettent de vérifier cette loi.

Par exemple, alors que le diméthylfulvène est jaune légèrement orangé, le diméthylbenzofulvène est jaune d'or, et le diméthyl dibenzofulvène est incolore à l'état pur (Tableau p. 195, ligne 2).

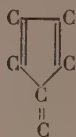
Autre exemple : le diphénylfulvène est rouge rubis; le diphénylbenzofulvène est jaune légèrement orangé; le

(¹) Voir *Annales de Chimie*, 9^e série des *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, 1915, p. 58 et 157.

(²) *D. ch. G.*, 1900, p. 666.

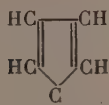
diphényldibenzofulvène est incolore à l'état pur, coloré en solution (Tableau p. 196, ligne 1).

Thiele a montré, en outre, que, lorsque les atomes d'hydrogène du groupe méthylénique des prototypes sont substitués par des radicaux phénylés, la coloration devient plus intense que lorsque les substituants sont aliphatiques :

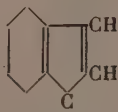


I.

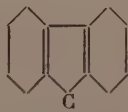
Le Tableau suivant, établi sur les résultats acquis tant par les expérimentateurs antérieurs que par nous, permet la vérification des deux règles de Thiele en le parcourant soit horizontalement, soit verticalement :



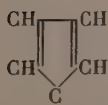
rouge foncé.



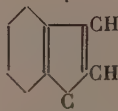
jaune



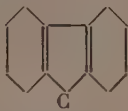
incolore
(jaune pâle en solution)



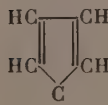
jaune orangé



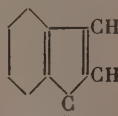
jaune



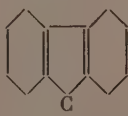
incolore



rouge



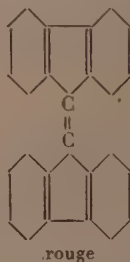
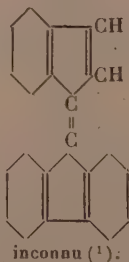
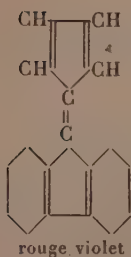
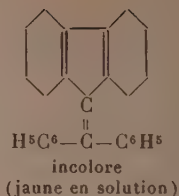
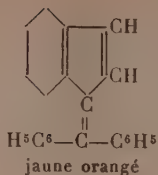
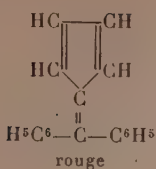
jaune orangé



inconnu ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 163.

et



On peut remarquer que nous n'avons pas atteint le bleu dans nos synthèses de fulvènes. Il est vraisemblable cependant qu'en introduisant des radicaux diphényle et naphtyle on arriverait à ces teintes. C'est ce que nous nous proposons d'examiner dans des recherches ultérieures.

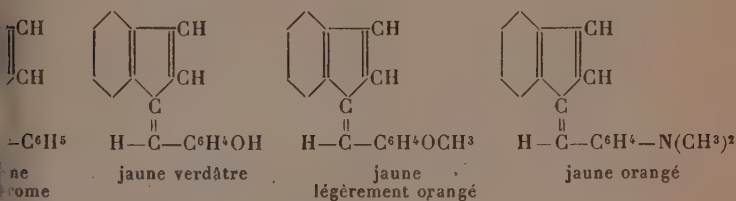
REMARQUE I. — Les dibenzofulvènes sont généralement incolores à l'état solide et jaunes en solution. Cependant, le diphénylène-dibenzofulvène est rouge; cela tient à ce qu'il renferme deux fois le chromophore fulvénique.

REMARQUE II. — J'ai introduit, dans certains des hydrocarbures du Tableau précédent, les auxochromes hydroxyle, méthoxyle, méthylène-dioxyle et diméthylaminé. Ils apportent là, comme dans les autres molécules, leur exaltation de la coloration. En particulier, alors que le diphényldibenzofulvène est incolore, le tétraméthylaminodibenzofulvène est jaune orangé.

Mais je n'ai pu, naturellement, examiner que la couleur

(¹) *Annales de Chimie*, juillet-août 1915, p. 135.

des cristaux, et celle-ci dépend de nombreux facteurs, en particulier de la disposition des faces, de la grosseur et de la forme des cristaux, de la finesse de la poudre cristalline; de sorte qu'une telle comparaison ne peut conduire qu'à des conclusions trop vagues, étant donné que les combinaisons étudiées ont des constitutions analogues et que les différences de nuances ne sont pas trop marquées, comme on peut s'en rendre compte par l'examen de la série suivante :



De sorte qu'il est nécessaire, pour donner des conclusions plus précises, de faire la comparaison des corps en solution, dans des conditions identiques pour tous. L'examen du spectre d'absorption, tant dans le spectre visible que dans l'ultraviolet, va nous permettre des comparaisons quantitatives.

Dans l'absorption, on pourra distinguer la qualité et l'intensité.

La qualité sera définie par la place de ces rayons dans l'échelle spectrale.

L'intensité pourra être mesurée par des procédés photométriques (spectrophotomètre, etc.); elle sera d'autant plus grande que l'absorption sera moindre pour une région donnée.

L'étude que nous avons faite ne permet pas de donner de mesures des intensités, n'ayant pas eu en main de spectrophotomètre; mais elle nous fournit cependant des indications assez précieuses d'après le degré apparent de l'impression photographique.

Avec les plaques ordinaires, cette impression est surtout marquée pour la partie la plus réfrangible du spectre visible et pour toute l'étendue de l'ultraviolet. C'est cette dernière portion, rarement explorée jusqu'ici, que nous avons surtout étudiée.

Les études antérieures nous ont appris qu'il était bon de prendre le spectre d'absorption sous des concentrations différentes et de superposer ainsi une dizaine de spectres d'un même composé : opérations qui, avec les spectrographes à châssis multiplicateurs, se réalisent très facilement. Ce mode d'observation permet de se rendre compte très exactement des particularités de l'absorption, puisqu'il n'y a pratiquement pas de solution de continuité. Il permet, en outre, de dresser des courbes qui schématisent sans ambiguïté l'allure de l'absorption. C'est ce mode d'inscription que nous avons employé, mais en le simplifiant. Comme dans nos expériences, nous nous sommes servi du spectrographe Cornu, à deux prismes de quartz, construit par Pellin, qui ne permet de prendre qu'une seule photographie à la fois, nous avons limité à trois, le plus souvent à quatre, le nombre des observations faites sur un même corps. Malgré les solutions de continuité, les épreuves permettent d'avoir une idée exacte des phénomènes.

Nous avons pris comme source lumineuse l'arc au fer, dont les différentes raies sont maintenant très exactement repérées. (*Atlas de Fabry et Buisson.*)

C'est M. Charpentier, professeur à la Faculté de Médecine, au laboratoire duquel le présent travail a été effectué, qui a bien voulu se charger de l'étalonnage du spectre-référence. Les longueurs d'ondes sont exprimées en $\mu\mu$, bien que l'unité la plus généralement employée pour ces recherches soit l'angström. Mais, comme nous donnons les chiffres à un ou deux $\mu\mu$ près, cette unité convient mieux et la précision, pour le but que nous nous proposons, est largement suffisante.

La solution était contenue dans une cuve en quartz, à faces parallèles, et l'épaisseur de la couche liquide était de 6^{mm}, 1.

Le dissolvant était l'alcool éthylique absolu du commerce, très transparent, on le sait, aux rayons de cette région du spectre.

Nous avons pris des solutions des différents corps étudiés, en proportions moléculaires, ce qui nous permet de conclure exactement de l'influence relative des différents substituants. La concentration a généralement varié entre N/1000 et N/10000.

En ce qui concerne les hydrocarbures eux-mêmes, l'examen a porté sur l'éthylbenzofulvène, le diéthylbenzofulvène, le phénylbenzofulvène et le diphénylbenzofulvène. De cette façon, on peut étudier l'influence relative sur la coloration d'un ou de deux radicaux gras, puis d'un ou deux radicaux aromatiques.

ÉTHYLBENZOFULVÈNE (1).

Liquide, E = 140°-141° sous 20^{mm}, P.M = 156.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	316
	<i>Zone d'absorption entre.....</i>	316 et 271
	Particulièrement marquée de part et d'autre de.....	310
	Raie lumineuse nette à.....	310
	Absorption intense de.....	290 à 288
	Absorption continue au delà de....	267
N/2000	Spectre normal jusqu'à.....	315
	<i>Zone d'absorption de.....</i>	315 à 275
	Raie lumineuse à.....	310
N/5000	Absorption continue au delà de....	266
	Spectre normal jusqu'à.....	261
N/10000	Absorption continue au delà de....	261
	Spectre normal jusqu'à.....	249
	Absorption continue au delà.	

(1) *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 204.

DIÉTHYLBENZOFULVÈNE (1).

Liquide, E = 140°-145° sous 15^{mm}, P.M = 184.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	271
	Absorption continue au delà.	
N/2000	Spectre normal jusqu'à.....	267
	Absorption continue au delà.	
N/5000	Spectre normal jusqu'à.....	267
	<i>Bande d'absorption de.....</i>	267 à 262
	Deux raies lumineuses très fines à..	266
	Absorption continue au delà de....	238
N/10000	Spectre normal jusqu'à.....	235
	Absorption continue au delà.	

PHÉNYLBENZOFULVÈNE (2).

F = 88°, P.M = 204.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	370
	Absorption continue au delà.	
N/5000	Spectre normal jusqu'à.....	350
	<i>Zone d'absorption de.....</i>	350 à 322
	Complète de.....	338 à 330
	Absorption continue au delà de....	292
N/10000	Spectre normal jusqu'à.....	335
	<i>Bande d'absorption de.....</i>	335 à 330
	<i>Bande d'absorption de.....</i>	281 à 275
	Absorption continue au delà de....	272

(1) *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 212.2) *Ibid.*, p. 205.

DIPHÉNYLBENZOFULVÈNE (1).

F = 111°-112°, P.M = 280.

Concentration.	Description du spectre.	λ .
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	397
	Absorption en dégradé de.....	397 à 372
	Absorption continue au delà de.....	372
N/3500	Spectre normal jusqu'à.....	336
	<i>Bande d'absorption de.....</i>	336 à 330
	<i>Zone d'absorption de.....</i>	289 à 276
	<i>Zone d'absorption de.....</i>	268 à 261
	Absorption continue au delà de.....	257
N/5000	Spectre normal jusqu'à.....	349
	<i>Zone d'absorption entre.....</i>	349 et 322
	<i>Complète entre.....</i>	336 et 330
	<i>Zone d'absorption entre.....</i>	289 et 276
	<i>Zone d'absorption entre.....</i>	266 et 261
N/10000	Absorption continue au delà de....	250
	Spectre normal jusqu'à.....	334
	<i>Bande d'absorption de.....</i>	334 à 330
	Absorption continue au delà de....	244

INTERPRÉTATION.

Le diéthylbenzofulvène a une absorption moins marquée que l'éthylbenzofulvène. L'introduction d'un groupement éthyle dans l'éthylbenzofulvène produit donc un effet hypsochrome, peu marqué il est vrai, mais cependant indéniable.

Maintenant, si l'on compare le spectre du phénylbenzofulvène à celui de l'éthylbenzofulvène, l'effet bathochrome du groupe phényle est marqué d'une part par ce fait que l'absorption continue avance du côté du spectre visible, d'autre part par l'apparition de bandes d'absorption vers la région bleue du spectre.

(1) *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 215.

On peut observer, en outre, que le diphenylbenzofulvène et le phenylbenzofulvène ont une bande d'absorption commune située vers le bleu; ce que l'on ne pouvait nullement prévoir, c'est que l'introduction d'un nouveau groupe phényle dans le phenylbenzofulvène a produit un effet hypsochrome dans cette région de l'échelle spectrale. Ceci est nettement visible par l'examen comparé des spectres du phenylbenzofulvène et du diphenylbenzofulvène aux dilutions de N/10000. Le phénomène apparaît déjà, quoique moins nettement, aux concentrations de N/5000.

L'influence des auxochromes sur la coloration est étudiée en prenant comme hydrocarbure le phenylbenzofulvène (*Description du spectre*), et en lui comparant le parahydroxylbenzofulvène, le paraméthoxyphenylbenzofulvène, le méthylène-dioxyphenylbenzofulvène et enfin le paradiméthylaminophenylbenzofulvène.

PARAHYDROXYPHÉNYLBENZOFULVÈNE (1).

F = 138°-139°, P.M = 220.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	397
	Absorption continue au delà.	
N/3500	Spectre normal jusqu'à.....	389
	Bande d'absorption de.....	389 à 322
	Zone d'absorption de.....	258 à 239
	Raies lumineuses de.....	247 à 245
	Absorption continue au delà de.....	232
N/5000	Spectre normal jusqu'à.....	364
	Zone d'absorption de.....	364 à 330
	Absorption continue au delà de.....	235
N/10000	Spectre normal jusqu'à.....	235
	Absorption continue au delà.	

(1) *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 207,

PARAMÉTHOXYPHÉNYLBENZOFULVÈNE (1).

$$F = 118^{\circ}-119^{\circ}, \quad P.M = 234.$$

Concentration.	Description du spectre.	λ .
N/1000	Spectre normal jusqu'à.	397
	Absorption continue au delà.	
N/5000	Spectre normal jusqu'à.	372
	<i>Bande d'absorption de.</i>	372 à 323
	<i>Bande d'absorption de.</i>	292 à 272
	Absorption continue au delà de. ...	268
N/7000	Spectre normal jusqu'à.	362
	3 bandes d'absorption réparties de	362 à 330
	Absorption complète au delà de. ...	256
N/10000	Spectre normal jusqu'à.	346
	3 bandes d'absorption réparties de	360 à 330
	Absorption complète au delà de.	255

MÉTHYLÈNE-DIOXYPHÉNYLBENZOFULVÈNE (2).

$$F = 113^{\circ}-114^{\circ}, \quad P.M = 248.$$

Concentration.	Description du spectre.	λ .
N/1000	Spectre normal jusqu'à.	403
	Absorption continue au delà,	
N/5000	Spectre normal jusqu'à.	372
	<i>Zone d'absorption entre.</i>	372 et 330
	Absorption complète vers.	370, 360, 347
	Absorption continue à partir de.	271
N/8500	Spectre normal jusqu'à.	362
	<i>Zone d'absorption entre.</i>	362 et 330
	Absorption complète vers.	362, 347, 336
	<i>Bande d'absorption de.</i>	253 à 252
	Absorption continue au delà de.	244
N/10000	Spectre normal jusqu'à.	258
	<i>Bande d'absorption de.</i>	253 à 252
	Absorption continue au delà de.	247

(1) *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 206.(2) *Ibid.*

PARADIMÉTHYLAMINOPHÉNYLBENZOFULVÈNE (1).

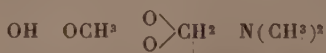
F = 163°, P.M = 247.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	445
	Bande d'absorption de.....	445 à 323
	Bande d'absorption de.....	321 à 310
	Absorption continue au delà de....	295
N/3500	Spectre normal jusqu'à.....	444
	Bande d'absorption de.....	444 à 360
	Absorption continue au delà de....	267
	Une raie lumineuse fine à.....	260
N/5000	Autre raie lumineuse fine à.....	257
	Spectre normal jusqu'à.....	438
	Bande d'absorption de.....	438 à 368
	Absorption continue au delà de....	267
N/10000	Spectre normal jusqu'à.....	267
	Absorption continue au delà.	

INTERPRÉTATION.

Dans les spectres du phénylbenzofulvène, du para-hydroxyphénylbenzofulvène, du paraméthoxyphénylbenzofulvène, du méthylène-dioxy-3-4 phénylbenzofulvène et du paradiméthylaminophénylbenzofulvène, on observe une bande commune située dans la région bleue du spectre, à la dilution N/5000.

L'introduction des auxochromes

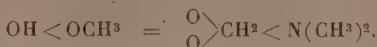


provoque un déplacement de cette bande du côté du spectre visible. Cette zone d'absorption est située entre 350 et 322 pour le phénylbenzofulvène lui-même.

De ce point de vue nous pourrions placer les auxo-

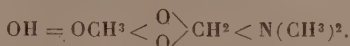
(1) *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1915, p. 209.

chromes par puissance croissante :

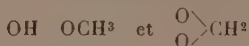


Tous ont, du reste, un effet bathochrome.

Quant à l'absorption continue, observée à la dilution de N/1000, elle permet de classer les auxochromes de la façon suivante :



Les considérations précédentes montrent que les groupes



ont une action du même ordre de grandeur et que le groupe $\text{N}(\text{CH}^3)^2$ leur est nettement supérieur comme effet bathochrome. Ce résultat est conforme aux conclusions formulées antérieurement ⁽¹⁾.

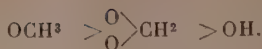
Cependant, d'autres observations vont nous permettre de différencier les groupes



À dilutions égales, la transparence aux rayons lumineux est plus vite atteinte pour le parahydroxyphénylbenzofulvène, que pour le méthylène-dioxyphénylbenzofulvène, et celui-ci laisse à son tour plus rapidement passer la lumière que le paraméthoxyphénylbenzofulvène. Nous n'avons fait aucune détermination soit colorimétrique, soit spectrophotométrique dans cet ordre d'idées; mais il résulte clairement de l'examen des clichés que l'on peut, de ce point de vue, classer les auxochromes précédents

⁽¹⁾ Cf. URBAIN, *Introduction à l'étude de la Spectroscopie*, Paris, 1911, p. 207. — LEY, *Farbe und Constitution*, Leipzig, 1911 p. 49.

dans l'ordre :



DIPHÉNYLBENZOFULVANOL.

Formule page 131.

F = 131°-132°, P.M = 298.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	270
	Absorption continue au delà.	
N/5000	Spectre normal jusqu'à.....	240
	Absorption continue au delà.	
N/10000	Spectre se confondant avec celui de l'alcool absolu.	

DIPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVANOL.

Formule page 65 (1).

F = 92°, P.M = 300.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000		
N/5000	Spectre normal partout.	»
N/10000	»	

DIPHÉNYLISOBENZOFULVANE.

Formule page 79.

F = 115°-116°, P.M = 282.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	267
	Absorption continue au delà.	
N/5000	Spectre identique à celui de l'alcool.	
N/10000	»	

(1) *Ann. de Chimie*, janvier-février 1916.

DIPHÉNYLDIHYDROBENZOFULVÈNE.

Formule page 66.

F = 91°-92°, P.M = 282.

Concentration.	Description du spectre.	λ.
N/1000	Spectre normal jusqu'à.....	339
	Absorption continue au delà.	
N/5000	Spectre normal jusqu'à.....	237
	Absorption continue au delà.	
N/10000	Le même.	

INTERPRÉTATION.

Dans les composés que nous venons d'étudier, nous ne pouvons déceler aucune bande d'absorption, quoiqu'ils renferment tous trois noyaux benzéniques dans leurs molécules. Ceci montre, une fois de plus, que la règle qui admet que les composés benzéniques possèdent une absorption par bandes n'est pas générale ⁽¹⁾.

Le diphénylbenzofulvanol, le diphényldihydrobenzofulvanol et le diphénylisobenzofulvane constituent, pour le spectre ultraviolet, une série de composés transparents.

Le diphényldihydrobenzofulvène, au contraire, à la dilution N/1000, a une absorption continue bien marquée.

La seule comparaison des spectres d'absorption du diphénylisobenzofulvane et du diphényldihydrobenzofulvène à la dilution N/1000 permet la différenciation de ces deux produits, et ceci confirme la règle suivante, émise par MM. Crymble, Stewart, Wright et Glendinning ⁽²⁾ :

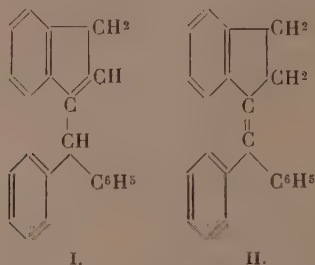
« De deux substances isomères contenant deux ou plu-

⁽¹⁾ URBAIN, *Introduction à l'étude de la Spectroscopie*, Paris, 1911

⁽²⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1911, p. 451.

sieurs doubles liaisons, le composé dont la molécule contient la plus longue chaîne de doubles liaisons conjuguées aura le plus grand pouvoir absorbant dans la région du spectre au delà de celle où les bandes d'absorption font leur apparition. »

Le résultat obtenu était donc à prévoir, par simple examen des formules :



Dans le diphénylbenzofulvane, la plus longue chaîne de conjuguaisons renferme 4 doubles liaisons, tandis que dans le diphényldihydrobenzofulvène la chaîne contient 7 chaînons. Nous voyons ainsi que l'absorption des radiations lumineuses se déplace vers la partie visible du spectre au fur et à mesure que la chaîne des doubles liaisons en positions conjuguées devient plus grande dans la molécule.

Et ceci est un fait absolument général. Ainsi le benzène ⁽¹⁾, qui renferme 3 doubles liaisons en position conjuguée, absorbe moins que le naphthalène ⁽²⁾, qui en possède 5, et celui-ci a une absorption moins marquée que le fluorène ⁽³⁾, qui en possède 6.

De plus, il résulte du travail de Stobbe et Ebert ⁽⁴⁾ que la double liaison jouit d'un effet bathochrome nette-

⁽¹⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1905, p. 1332.

⁽²⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1908, p. 1002.

⁽³⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1908, p. 1902.

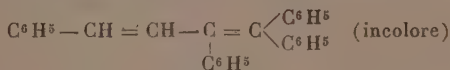
⁽⁴⁾ STOBBE et EBERT, *D. ch. G.*, 1911, p. 1289.

ment plus puissant que la triple liaison. Le stilbène, par exemple, absorbe les radiations de plus longues longueurs d'onde que le tolane. Le diphénylbutadiène absorbe plus que le diphényldiacétylène.

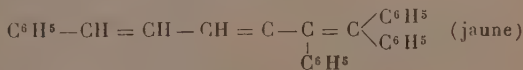
Il semble donc bien que ce soit l'accumulation des doubles liaisons en position conjuguée qui déplace rapidement l'absorption vers le spectre visible et, par suite, qui apporte la coloration dans les hydrocarbures.

En effet, le diphénylbutadiène est incolore et le diphénylhexatriène (1) est coloré, alors qu'aucun enchaînement particulier ne différencie le second du premier.

Il en est de même pour l' α - α - β - δ tétraphénylbutadiène



et le 1-1-2-6 tétraphénylhexatriène



On pourrait citer de nombreux exemples analogues.

Aussi pour bien mettre en évidence ce fait que la couleur dans les hydrocarbures n'apparaît pas brusquement, mais vient au contraire par étapes, nous pourrions dire qu'un corps coloré est celui qui, recevant l'ensemble des radiations lumineuses, en absorbe une partie et laisse passer les autres révétables, non plus nécessairement par l'œil, mais par un réactif beaucoup plus sensible : la plaque photographique, par exemple. (On possède à l'heure actuelle, par application du principe Draper-Vogel, des plaques photographiques de sensibilités très variées et pouvant s'adapter à plusieurs octaves des radiations lumineuses.)

Cette définition présente de nombreux avantages sur celle généralement donnée du corps coloré, que l'on peut

(1) *Journ. of chem. Soc.*, 1908, t. XCIII, p. 372.

formuler, comme on sait : tout corps coloré est celui qui, recevant l'ensemble des radiations lumineuses, absorbe certains rayons et en laisse passer d'autres produisant une sensation sur les centres visuels ⁽¹⁾.

Les inconvénients de cette définition sont multiples : les longueurs d'onde que l'œil peut percevoir sont variables selon les individus. Si la moyenne perçoit les radiations comprises entre $0^{\mu},81$ (Helmholtz) et $0^{\mu},4$, certains yeux, par exemple les yeux dépourvus de cristallin, peuvent explorer des régions plus étendues du côté de l'ultraviolet, quelquefois jusqu'à $0^{\mu},340$ ⁽²⁾. En un mot, il y a surtout, dans ce qu'on appelle la *couleur d'un corps*, un élément subjectif, et comme il n'y a qu'une partie réduite des ondes lumineuses qui sont perçues par l'œil, en dehors de cette fraction les corps sont déclarés incolores. En outre, avec cette définition, on ne comprend pas pourquoi de deux corps, de structure tout à fait analogue, diphénylbutadiène et diphénylhexatriène, l'un est coloré alors que l'autre est parfaitement incolore.

Au contraire, avec la nouvelle définition, les deux composés sont colorés : il n'y a, relativement à cette propriété, plus une différence d'essence comme l'impliquait l'ancienne définition, mais simplement une différence de degré.

De plus, la nouvelle définition est objective et s'étend en principe à toutes les radiations lumineuses. En fait, comme le réactif le plus commode est la plaque photographique, elle est, à l'heure actuelle, pratiquement applicable entre 2^{μ} et $0^{\mu},1$.

Du reste, cette définition ne fait que préciser des idées

(1) Afin de ne pas choquer la terminologie actuellement admise, on pourrait employer une nouvelle expression pour le corps « coloré » tel que nous l'entendons ; nous pourrions dire : « corps radiolé », par exemple.

(2) G. CHARPENTIER, *Sur les phénomènes rétinien*s (Congrès international de Physique, Paris, 1900).

émises antérieurement. C'est ainsi que Curtiss, en 1910, dans une conférence à la Société chimique américaine (1), disait que, pour un œil plus sensible que le nôtre, le benzène paraîtrait coloré.

En remontant plus haut encore, Kaufmann (2), en 1904, préconisait l'étude de l'absorption dans toute l'étendue du spectre, de l'infra-rouge à l'ultraviolet, comme susceptible de fournir de précieux documents sur les relations entre la couleur et la constitution.

Mais la définition que nous avons donnée ne pourra entrer définitivement dans la pratique que lorsqu'on examinera régulièrement, au laboratoire, les spectres d'absorption des composés.

Voyons maintenant les théories données pour expliquer la coloration des hydrocarbures, théories qui, naturellement, se rapportent à l'ancienne définition du corps coloré.

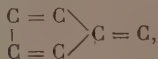
Nous avons déjà été amené, pour la clarté de l'exposition, à développer les vues de Graebe, de Thiele et de Haller et Guyot. Rappelons-les ici succinctement :

Graebe attribue la coloration des hydrocarbures à la présence du groupe



et montre que la condensation des groupes substituants sur eux-mêmes provoque une exaltation de la coloration.

Thiele précise davantage et met en évidence le système de trois doubles liaisons croisées



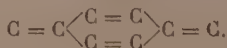
qui constitue le chromophore des fulvènes.

(1) *Am. chem. Soc.*, 1910, p. 795.

(2) *Chem. Vorträge*, 1904, p. 277.

Haller et Guyot, généralisant les vues de Nietzky, expliquent la coloration du diphénylanthracène par la présence d'un complexe orthoquinonique dans la molécule.

Par analogie, la coloration des hydrocarbures de la série du quinodiméthane est fonction du groupe quinoïde :



Mais, en réalité, nous avons ici des explications adaptées à des cas particuliers plutôt que de véritables théories, et, en fait, la première théorie, embrassant tous les hydrocarbures colorés pour l'œil, est due à Kaufmann ⁽¹⁾.

Nous allons l'esquisser dans ses grands traits :

Pour cet auteur, la couleur des hydrocarbures est due à la non-saturation de la molécule; cependant ni une, ni deux doubles liaisons, pas plus d'ailleurs qu'une triple liaison ne sont capables de provoquer la coloration. Il faut, pour le moins, trois doubles liaisons pour provoquer l'apparition d'une faible coloration dans la molécule.

« Une circonstance éminemment favorable à l'apparition de la couleur, écrit Kaufmann, est la présence du noyau pentagonal non saturé. Exemples : fulvènes, acénaphthylène. Cependant, ce serait une grave erreur de croire que la présence de ce noyau pentagonal à caractère incomplet est indispensable pour provoquer la coloration : le phénylanthracène ⁽²⁾ et le méthylphénylanthracène de Baeyer, quoique ne le possédant pas, sont colorés. »

Kaufmann admet alors en thèse générale que la couleur des hydrocarbures est due à « l'accumulation des doubles liaisons », et ce savant émet l'idée que les systèmes de doubles liaisons conjuguées, en tant qu'accumulation de doubles liaisons, devraient faire l'objet de recherches, car

(1) *Chem. Vorträge*, 1904, p. 277.

(2) *Ann. Chem.*, 1880, t. CCH, p. 61.

il est certain que de tels enchaînements favorisent et exaltent l'absorption sélective de la lumière.

Cet auteur, se basant sur la comparaison du benzène et du fulvène, établit que le mode de groupement des doubles liaisons intervient pour apporter la couleur et il introduit la notion de densité des doubles liaisons : le groupement des doubles liaisons est plus dense dans le fulvène que dans le benzène. Pour le premier, 3^{at} de carbone sont nécessaires pour supporter les doubles liaisons, alors que pour le second il en faut quatre. C'est ce qui explique que le fulvène est coloré et le benzène incolore.

Plus récemment, en 1910, Curtiss ⁽¹⁾ constata que « dans chaque composé coloré il y a une série de points de non-saturation ou de doubles liaisons qui s'influencent mutuellement ou avec les groupes auxochromes pour provoquer ou accentuer la couleur ; mais, pour cet auteur, la cause finale de la coloration ne doit pas être cherchée dans la simple présence d'un chromophore, comme Witt le supposait, mais doit résider dans quelque condition dynamique particulière des molécules ou des atomes, condition qui permet d'arrêter ou de transmettre les vibrations de l'éther.

Ces considérations sont trop imprécises, et la seule théorie à retenir est celle de Kaufmann.

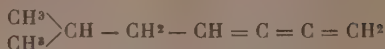
Nous sommes bien d'accord avec lui pour dire que c'est *l'accumulation des doubles liaisons qui amène la coloration*, mais nous précisons en ajoutant qu'*elles doivent être en positions conjuguées*.

En effet, si les vues de Kaufmann étaient justes, l'hydrocarbure hexavalent découvert par Grignard ⁽²⁾, possédant trois doubles liaisons contiguës, devrait être coloré. Mais

⁽¹⁾ *Am. chem. Soc.*, 1910, p. 795.

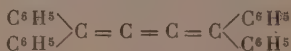
⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 1899, p. 576.

le méthyl-2 heptatriène-4-5-6



est incolore.

Bien plus, l' α - α - δ - δ -tétraphénylbutadiène de Purdie et Arup ⁽¹⁾



est lui-même incolore, et cependant il possède, en plus du précédent, les doubles liaisons apportées par les quatre groupes phényles.

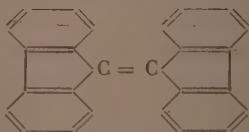
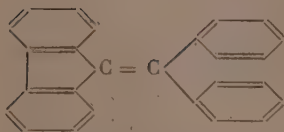
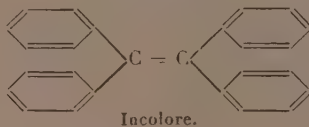
Par contre, nous avons vu que le diphenylhexatriène est jaune, et cela tient à ce que les doubles liaisons, au lieu d'être accumulées d'une façon quelconque, forment une chaîne ininterrompue de doubles liaisons conjuguées.

Mais à cette condition essentielle que nous venons d'examiner, on peut adjoindre trois règles secondaires.

La première peut se formuler ainsi :

Plus le nombre de conjugaisons est grand, pour un même nombre de doubles liaisons, plus la molécule est colorée.

Ainsi, alors que le tétraphényléthène est incolore, le diphenyldibenzofulvène est jaune lorsqu'il est fondu, et le diphenylène-dibenzofulvène est d'un beau rouge :



⁽¹⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1910, t. XCVII, p. 1538 et 1543.

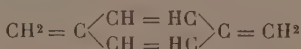
C'est que les liaisons qui réunissent directement les noyaux phénylés dans les deux derniers hydrocarbures provoquent de nouvelles conjugaisons des doubles liaisons.

La deuxième règle secondaire a déjà été énoncée par Kaufmann. Elle est relative à la densité des doubles liaisons, mais *nous définirons cette densité d'une façon plus précise comme le rapport du nombre des doubles liaisons au nombre d'atomes de carbone minimum qui forme le support*. Et nous formulerons la deuxième règle secondaire :

Plus la densité des doubles liaisons sera grande (mais il faut qu'elles soient en positions conjuguées), plus la molécule sera colorée.

Ainsi, pour reprendre l'exemple simple de Kaufmann, le nombre de conjugaisons dans le benzène et le fulvène est de trois; mais la densité des doubles liaisons est $\frac{3}{4}$ dans le benzène et $\frac{3}{3}$ dans le fulvène.

Dans le quinodiméthane :



le nombre des conjugaisons et la densité des doubles liaisons en positions conjuguées sont aussi grands que possible.

Ces vues permettent d'expliquer la coloration du pérylène de Stoll :



Nous observons dans ce carbure un cycle hexagonal d'atomes de carbones qui sont tous porteurs d'une double

liaison, et ces six doubles liaisons sont conjuguées deux à deux.

Enfin, nous pouvons énoncer la troisième règle concernant l'intensité de la coloration de la façon suivante : *Plus la molécule renferme de doubles liaisons à caractère éthylénique, plus la molécule est colorée, toutes autres conditions égales d'ailleurs.*

Kaufmann a déjà mis en évidence le fait que certains groupements représentés par le même schéma $C=C$ n'ont cependant pas le même degré de saturation. Il est évident, en effet, quoique jusqu'à présent nous n'ayons pas de méthode de mesure de la non-saturation, qu'une double liaison benzénique est plus saturée qu'une double liaison du cyclohexène, ou, en d'autres termes, elle a des aptitudes à l'addition moins prononcées.

L'effet bathochrome de la double liaison est d'autant plus marqué que cette double liaison possède un plus haut degré de non-saturation, et nous devons remarquer que la plupart des hydrocarbures colorés connus ont une double liaison susceptible d'additionner immédiatement (c'est-à-dire sans le secours d'aucun catalyseur) 2^{at} d'halogène par exemple : ils possèdent au moins une double liaison à caractère éthylénique (par opposition à la double liaison benzénique).

En résumé, nous pouvons dire que la coloration des hydrocarbures ne tient pas, comme on l'admettait autrefois, à certains enchaînements particuliers, mais simplement à l'accumulation des doubles liaisons en position conjuguée.

Cependant, certains groupements exaltent les propriétés de ces doubles liaisons, et ce sont tous les enchaînements qui rendent le nombre des conjugaisons des doubles liaisons et leur densité plus grands. Tels sont ceux du fulvène, du quinodiméthane, du pérylène, et l'on peut en prévoir bien d'autres.

Ces vues sur la coloration des hydrocarbures, discutées par rapport aux corps colorés pour l'œil, s'étendent aux corps colorés tels que nous les définissons.

Ainsi l'hexatriène, le benzène, le fulvène sont tous colorés d'après notre définition; mais le benzène est plus coloré que l'hexatriène, parce que le nombre des conjugaisons est de trois dans le benzène, alors qu'il n'est que de deux dans l'hexatriène; la densité est la même dans les deux cas : $\frac{3}{4}$; le fulvène est plus coloré que le benzène, parce que, quoique le nombre des conjugaisons soit le même : 3, dans les deux cas, la densité est plus forte dans le fulvène $\frac{3}{3}$, que dans le benzène $\frac{3}{4}$.

L'influence du système conjugué, nettement mis en évidence dans ce qui précède, en ce qui concerne la coloration des hydrocarbures, se manifeste dans nombre d'autres propriétés. C'est ainsi que le pouvoir rotatoire naturel ⁽¹⁾ et magnétique ⁽²⁾, le pouvoir diamagnétique ⁽³⁾, la réfraction moléculaire ⁽⁴⁾ sont exaltés par les systèmes conjugués.

CONCLUSIONS.

En résumé :

1. J'ai montré que, dans le cyclopentadiène, l'indène et le fluorène, le groupement méthylénique, parce que compris entre deux doubles liaisons, a une acidité suffisante pour donner, par double décomposition avec un organomagnésien ordinaire, un nouvel organométallique

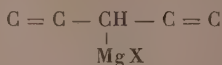
⁽¹⁾ HILDITCH, *Journ. of chem. Soc.*, 1909, p. 331, 1570 et 1578.

⁽²⁾ PERKIN, *Journ. of chem. Soc.*, 1896, t. LXIX, p. 1141.

⁽³⁾ PASCAL, *Comptes rendus Acad. Sc.*, 1909, t. CXLIX, p. 342.

⁽⁴⁾ BRUHL, *D. ch. G.*, 1907, t. XL, p. 878.

renfermant le complexe :



et j'ai vérifié que la transformation des doubles liaisons à caractère éthylénique du cyclopentadiène, en doubles liaisons aromatiques (indène, fluorène), amoindrait l'aptitude réactionnelle du groupe méthylénique. Cette constatation avait été faite auparavant par Thiele, en ce qui concerne les dérivés sodés correspondants.

II. Les trois nouveaux organomagnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène réagissent avec les mêmes aptitudes que les organomagnésiens ordinaires.

Leurs aptitudes réactionnelles ont été mises en évidence par les réactifs les plus divers : oxygène, halogènes, halogénures de cyanogène, gaz carbonique.

III. En particulier, les aldéhydes et les cétones, condensés avec les magnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène, conduisent à des carbinols que nous avons appelés : *fulvanols*, *benzofulvanols* et *dibenzofulvanols*.

Tous ces types d'alcools sont entièrement nouveaux, la méthode de Thiele ne permettant pas leur synthèse.

Ils sont tous incolores à l'état pur, mais ils se déshydratent spontanément pour donner les *fulvènes*, *benzofulvènes* et *dibenzofulvènes* correspondants; aussi se colorent-ils à la longue.

La déshydratation spontanée est beaucoup plus facile pour les fulvanols que pour les benzofulvanols. Ceux-ci, à leur tour, sont moins stables que les dibenzofulvanols. C'est cette facilité de déshydratation qui est la cause du petit nombre de fulvanols que j'ai fait connaître : ils se

déshydratent au moment même de leur formation, malgré toutes les précautions prises.

On arrive, au contraire, facilement aux benzofulvanols, à condition d'opérer toutes les transformations à basse température.

Les dibenzofulvanols se forment, en général, avec des rendements inférieurs aux termes précédents, et, même dans l'essai de condensation de l'acétophénone et de la formaldéhyde avec le magnésien du fluorène, nous avons abouti à un échec : le magnésien du fluorène réagit moins facilement que les deux autres magnésiens.

La facilité de déshydratation des carbinols constitue un obstacle sérieux à l'éthérification. Je n'ai pu préparer les éthers que dans quelques cas : l'acide formique ne permet d'éthérifier que les benzofulvanols monosubstitués par un radical gras. Ce réactif déshydrate les autres benzofulvanols.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec m'a permis l'éthérification de quelques termes. Dans les autres cas, ou bien il ne réagit pas, ou bien il provoque la déshydratation.

Ces exemples d'éthérification, quoique peu nombreux, montrent cependant nettement que nous avons bien affaire aux carbinols prévus par la théorie.

IV. Nous avons soumis les benzofulvanols à l'hydrogénation en présence de noir de platine, et nous avons obtenu ainsi des *dihydrobenzofulvanols* composés encore inconnus. Ces dihydrobenzofulvanols se déshydratent facilement et conduisent aux *dihydrobenzofulvènes*.

V. La méthode magnésienne, comme le prouve le présent travail, est actuellement la plus générale pour accéder aux hydrocarbures colorés du groupe des fulvènes.

En effet, si les fulvènes monosubstitués sont difficilement accessibles, les fulvènes disubstitués sont, au con-

traire, faciles à préparer, et déjà, dans ce domaine, la méthode magnésienne peut concurrencer la méthode de Thiele.

Mais la méthode au dérivé sodé ne saurait, en aucun cas, permettre la synthèse, ni des benzofulvènes monosubstitués par un radical gras, ni des benzofulvènes disubstitués, tandis que la méthode magnésienne permet, au contraire, la synthèse de tous les types possibles de benzofulvènes.

La même généralité semble se présenter pour les dibenzofulvènes.

Pour arriver à ces hydrocarbures colorés, nous avons toujours passé par l'intermédiaire de l'alcool. Ces carbinols ont été déshydratés par les voies les plus variées.

Nous avons eu, dans quelques cas, des *déshydratations spontanées* au cours de la préparation de l'alcool. Notamment, c'est ce qui a lieu pour tous les fulvanols proprement dits, les phénylbenzofulvanols portant en position para un groupe hydroxyle ou aminogène, et pour quelques dibenzofulvanols.

Pour la préparation des benzofulvènes monosubstitués par un radical gras, *la déshydratation a été catalysée par l'alumine* en suivant le procédé de M. Senderens (avec cette différence que nous nous sommes aidé du vide).

Dans le cas des benzofulvènes monosubstitués par un radical aromatique, *la déshydratation a pu être réalisée, soit par l'acide formique, soit par l'acide chlorhydrique*. Dans ce dernier cas, ou bien nous avons déshydratation immédiate, ou bien nous formions le chlorure de l'alcool : il suffisait alors d'éliminer 1^{mol} d'hydracide par l'action de la pyridine pour arriver au carbure.

La potasse, tout aussi bien que l'acide chlorhydrique, provoque la déshydratation de ce type de benzofulvanols.

Les benzofulvènes disubstitués ont été obtenus par les

mêmes procédés de déshydratation qui ont donné accès aux carbures précédents. Mais la potasse est sans action déshydratante sur les benzofulvanols disubstitués.

Enfin, nous avons rencontré un cas particulièrement intéressant : c'est celui du diphénylène-benzofulvanol, qui résiste aux agents de déshydratation les plus variés.

Généralement, la déshydratation a lieu par départ de l'hydroxyle et de l'atome d'hydrogène soudé au carbone du cycle pentagonal. Cependant, dans le cas du méthylphénylbenzofulvanol, nous avons observé la déshydratation dans deux sens, suivant les conditions expérimentales : nous obtenions et le benzofulvène et un hydrocarbure isomère provenant vraisemblablement du départ de l'hydroxyle avec 1^{er} d'hydrogène du groupe méthyle.

VI. Des études spectroscopiques ont montré l'influence relative des substituants aliphatiques et aromatiques sur la coloration des benzofulvènes; elles nous ont permis, dans cette série, de classer relativement les auxochromes hydroxyle, méthoxyle, méthylène-dioxyle et diméthylaminé.

La description des hydrocarbures colorés, dont nous avons fait la synthèse, a été précédée d'un historique de ces composés; nous avons montré que bon nombre d'hydrocarbures colorés dérivait de deux prototypes : le quino-diméthane et le fulvène. Comme conséquence, j'ai été amené à développer une nomenclature rationnelle de ces composés.

L'examen des carbures colorés connus m'a conduit à rechercher les relations entre la couleur et la constitution des hydrocarbures. J'ai présenté un essai de théorie qui peut se résumer en quatre propositions :

L'accumulation des doubles liaisons en positions conjuguées amène la coloration ;

Plus le nombre des conjugaisons est grand, pour un même nombre de doubles liaisons, plus la molécule est colorée :

Plus la densité des doubles liaisons est grande, plus la molécule est colorée ;

Plus la molécule renferme de doubles liaisons à caractère léthylénique, plus la molécule est colorée.

VII. Le système de doubles liaisons conjuguées, à caractères éthyléniques, des benzofulvènes, a été étudié pour ses propriétés d'addition :

a. L'hydrogénation, faite par l'amalgame d'aluminium, provoque l'addition de 2^{at} d'hydrogène sur les benzofulvènes, à condition, comme l'avait fait observer auparavant Thiele, qu'ils soient substitués au moins par un radical aromatique. Cet agent d'hydrogénation est sans effet sur es benzofulvènes substitués exclusivement par des radicaux aliphatiques.

L'addition des 2^{at} d'hydrogène se fait, sur ce système de conjugaison, en position 1-4 comme je l'ai nettement démontré. On obtient ainsi des indènes γ -substitués, que nous appelons *isobenzofulvanes*, isomères des produits de condensation des halogénures d'alcoyles avec le magnésien de l'indène et qui, eux, constituent des dérivés α -indéniques ou *benzofulvanes*.

b. L'hydrogénation, en présence de noir de platine, provoque dans tous les cas la saturation complète des deux doubles liaisons du système conjugué, sans toucher aux doubles liaisons benzéniques, et ce procédé constitue un mode régulier de préparation des indanes α -substitués.

c. Le système de doubles liaisons conjuguées du benzo-fulvène additionne seulement 2^{at} de brome, et il est vraisemblable que, comme dans le cas de l'addition d'hydrogène, la fixation a lieu en 1-4.

VIII. La théorie de l'oscillation de la double liaison indénique de Thiele provoquait, pour les benzofulvanols et les benzofulvanes, une discussion sur leur constitution. Mais l'existence nettement établie de benzofulvanols isomères et des isobenzofulvanes montre que *la double liaison indénique n'est pas en oscillation, comme l'admet Thiele*, et le fait que les benzofulvanols α , de même que les benzofulvanes (indènes α -substitués), peuvent s'isomériser en benzofulvanols γ et en isobenzofulvanes (indènes γ -substitués) par l'action de la potasse, établit que *la double liaison indénique se déplace sous l'action de la potasse*.

Et cette isomérisation explique que benzofulvanols α et benzofulvanes peuvent se condenser avec 1^{mol} d'aldéhyde sous l'influence des éthylates alcalins, comme les benzofulvanols γ et les isobenzofulvanes.

Cette réaction, portant sur les benzofulvanols de tous ordres, constitue une méthode très générale de préparation d'alcools colorés, primaires, secondaires et tertiaires. Lorsque la réaction porte sur les benzofulvanes et les isobenzofulvanes, elle conduit à des benzofulvènes γ -substitués.

IX. Enfin, nous nous sommes attaché à démontrer, par voie d'oxydation, la constitution des différents types de composés que nous avons fait connaître.

L'oxydation du diméthylbenzofulvanol α , par le permanganate, nous a conduit à un acide-lactone, type d'une série que nous pourrions facilement constituer en étendant la réaction aux différents benzofulvanols.

Cet acide-lactone jouit de propriétés extrêmement intéressantes : alors que les acides-lactones s'ouvrent généralement pour donner l'acide-alcool correspondant, sous l'action de la baryte, celui-ci subit, dans ces conditions, une transformation particulière qui, outre qu'elle nous fixe

entièrement sur la constitution du diméthylbenzofulvanol, point de départ, jette du même coup quelque lumière sur les propriétés de ce type d'acide-lactone, inconnu jusqu'à ce jour.

Les dihydrobenzofulvanols ont une constitution qui ne prête pas à controverse, de sorte qu'ils n'ont pas retenu autrement notre attention.

Les benzofulvènes, dont la constitution ne paraissait également pas douteuse, ont cependant été soumis à l'oxydation par le permanganate. Le cycle indénique (qui aurait pu nous donner un corps extrêmement intéressant : l'indénone) ne résiste pas à cet oxydant et donne de l'acide phtalique.

Les dihydrobenzofulvènes, oxydés par l'ozone, se scindent intégralement à la double liaison.

La constitution des isobenzofulvanes a été démontrée par action du brome.

Enfin, nous avons observé une migration de la double liaison, qui permet de passer, par l'action de l'acide chlorhydrique, des dihydrobenzofulvènes aux isobenzofulvanes, réaction à rapprocher de celle de Wallach dans le groupe des cyclohexènes.

Cette migration, jointe à l'isomérisation des benzofulvanes en isobenzofulvanes, montre que, dans ces trois groupes d'hydrocarbures, la forme possédant un CH_2 compris entre deux doubles liaisons, constitue l'enchaînement de plus grande stabilité.

LES GAZ RARES DES GRISOUS;

PAR MM. CHARLES MOUREU ET ADOLPHE LÉPAPE.

[*Suite et fin* (1).]

III. — RÉSULTATS.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, quelques auteurs ont étudié partiellement, avant nous ou après nous, l'azote brut (azote + gaz rares) de grisous ou de mélanges gazeux naturels divers riches en gaz combustibles.

En ce qui concerne la radioactivité des gaz souterrains autres que les gaz des eaux minérales (nous rappelons que nous avons étudié de nombreux gaz spontanés de sources), un assez grand nombre de mesures ont été effectuées, et l'on a aussi dosé le radium dans quelques échantillons de houille. Comme nous aurons l'occasion, dans le Chapitre suivant, de parler spécialement de tous ces résultats pour les comparer aux nôtres, nous les passerons ici sous silence.

Voici donc nos déterminations.

Provenance de nos échantillons de grisous. — Les grisous qui ont fait l'objet de nos analyses sont au nombre de cinq : trois proviennent de mines situées au nord de la France : Liévin (Pas-de-Calais), Anzin (Nord) et Lens (Pas-de-Calais), et les deux autres sont d'origine étrangère : grisou de Frankenholtz (Palatinat) et grisou des charbonnages de l'Agrappe, près Mons (Belgique).

(1) Voir *Annales de Chimie*, 9^e série, t. IV, septembre-octobre 1915, p. 137; t. V, janvier-février 1916, p. 5.

Grâce à l'obligeance de MM. Henry Le Chatelier, membre de l'Institut et Inspecteur général des Mines; Antoine Guntz, correspondant de l'Institut et directeur de l'Institut chimique de Nancy; Lucien Cayeux, professeur de Géologie au Collège de France, et Jules Bolle, ingénieur des Mines et professeur à l'École des Mines du Hainaut, nous avons été mis en rapport avec MM. les Directeurs et Ingénieurs des mines susnommées et, en particulier, avec MM. Taffanel, directeur de la Station d'essais de Liévin; Champy, directeur général, et Courtinat, directeur divisionnaire des mines d'Anzin; Cuvellette, directeur général adjoint, et Jacquelin, ingénieur, des mines de Lens. A tous, ainsi qu'à toutes les autres personnes qui se sont si aimablement employées à nous procurer les grisous et divers renseignements, nous adressons ici nos très sincères remerciements.

Nous extrayons, de l'importante correspondance à laquelle ont donné lieu nos recherches avec MM. les Directeurs et Ingénieurs des mines intéressés, les indications suivantes sur l'origine des grisous qui nous furent envoyés.

Grisou de Liévin. — Ce gaz, prélevé du 4 au 7 mars 1910, provient du soufflard qui alimentait alors la Station des essais. Ce soufflard dit *soufflard nord*, était situé à une profondeur de 526^m dans une galerie au rocher de la fosse n° 3 des mines de Liévin. Il apparut, en 1907, au fond d'un trou de mine foré dans des grès, au moment où l'on arrêtait le creusement de la galerie, à 20^m de la concession de Lens. Température : environ 25°.

Grisou d'Anzin. — Le gaz qui nous a servi fut prélevé au soufflard de la fosse Hérin, à l'étage de 500^m, voie de la Grande Veine. Le soufflard est complètement dans le toit géologique de la veine, constitué par des bancs irréguliers à fissures nombreuses. Température : 15° (?). Date du prélèvement : 6 juin 1910.

Grisou de Lens. — Le grisou envoyé provient d'un trou de sonde horizontal, de 4^m de profondeur, foré en massif vierge, dans la veine n° 4 de la fosse n° 13 des mines de Lens, veine recoupée à 850^m au nord du puits, à l'étage de 551^m. La puissance de cette veine est de 0^m,55. Température : 20°,5. Date de la prise d'essai : 10 juin 1911.

Grisou de Frankenholz. — Ce grisou est fourni par l'un des trous forés à la profondeur de 442^m,25 dans l'exploitation de la couche n° 7. Les forages présentent, sur leur hauteur (40^m à 50^m), plusieurs soufflards de grisou, sous la pression de quelques atmosphères. Température : 24°. Prise d'essai le 19 avril 1911.

Grisou de Mons. — Pour prélever ce grisou, un trou de sonde a spécialement été foré, à front de la voie de fond, couchant de la veine Petit Samain, à une profondeur de 550^m, au puits n° 12 (dit de *Noirchain*) des Charbonnages réunis de l'Agrappe. Le trou de sonde, entièrement situé dans le banc de charbon (puissance : 0^m,75) avait une profondeur de 8^m,50. En même temps que le gaz, il s'est dégagé un peu d'eau de carrière. Date de la prise d'essai : 31 juillet 1911.

Ainsi qu'on le voit, trois de nos grisous (Liévin, Anzin et Frankenholz) proviennent de soufflards naturels, apparus dans les terrains encaissant les veines de houille; seuls, les grisous de Lens et de Mons ont été prélevés, au sein même de la houille, par des sondages.

A. — RÉSULTATS NUMÉRIQUES DE L'ANALYSE DES GRISOUS.

Nous rassemblons dans le Tableau suivant les résultats numériques de nos expériences concernant les dosages d'azote et de gaz rares dans les grisous étudiés et qui conduisent à la composition centésimale, en volumes, des grisous,

Origine du grisou.	Volume de grisou traité.	Azote brut du gaz naturel sec.	Gaz rares de l'azote brut.	He + Ne des gaz rares en bloc.
	1	pour 100	pour 100	pour 100
Liévin.....	12,35	2,47	2,127	25,10
Anzin.....	16,10	1,92	3,40	67,30
Lens.....	19,50	1,85	2,01	0,87
Frankenholz.....	3,80	2,11	2,28	57,0
Mons.....	18,75	0,37	14,33	94,20

Composition centésimale, en volumes, des grisous secs.

Origine du grisou.		Gaz combustibles.		Gaz rares.			
				en bloc.		Argon + traces Hélium + traces néon.	
CO ² .	O.	N.					
Liévin.....	0,5	Néant	97,03	2,41	0,053	0,013	0,040
Anzin.....	0,16	Néant	97,92	1,854	0,065	0,044	0,021
Lens.....	Néant	Néant	98,15	1,81	0,037	0,0003	0,036
Frankenholz.	2,80	Traces	95,09	2,06	0,048	0,027	0,021
Mons.....	Traces	Néant	99,60	0,317	0,053	0,050	0,003

Débits. — Les dégagements de grisou, en général, sont très abondants, mais leur durée est relativement courte et, de plus, ils sont irréguliers. Aussi est-il difficile de connaître avec exactitude le volume de gaz rares qu'un grisou répand dans l'atmosphère.

Pour quatre des cinq grisous étudiés par nous, voici les résultats que nous avons recueillis concernant les débits :

Grisou de Liévin. — Le soufflard, apparu en 1907, débitait, le 24 mai 1907, 33^{m³},6 de grisou par jour (24 heures); à la prise d'essai du gaz que nous avons examiné, le 7 mars 1910, le débit s'était abaissé à 650^l environ par jour. Il s'est ensuite complètement tari.

Grisou d'Anzin. — Après avoir présenté pendant 12 ans un dégagement régulier de grisou (nous en igno-

rons la valeur), le soufflard ne débitait plus, le 6 juin 1910, à la prise d'essai, que 5^{m^3} , 75 par jour. Aujourd'hui, il est épuisé. M. Courtinat nous a indiqué que les mines d'Anzin extraient, en moyenne, 30000^{m^3} de grisou pur par jour.

En supposant à ce gaz, pour fixer les idées, une composition moyenne constante et analogue à celle de l'échantillon que nous avons analysé, on obtient pour les débits en gaz rares les nombres suivants, certainement exacts quant à l'ordre de grandeur :

Grisou d'Anzin.

	Proportions dans le grisou. pour 100	Débits	
		quotidien.	annuel.
		m^3 .	m^3
Gar rares en bloc.....	0,06	18	6570
Hélium.....	0,04	12	4380
Argon.....	0,02	6	2190

Grisou de Lens. — A l'époque du forage, au mois d'avril 1911, le sondage fournissait 720^{l} de grisou par jour. A l'époque de la prise d'essai, le 10 juin 1911, le débit était abaissé à 48^{l} par jour.

Grisou de Frankenholz. — D'après des renseignements que nous a communiqués M. Guntz, le soufflard de la mine de Frankenholz, en activité depuis 7 ans, débite 7200^{m^3} de grisou par jour, et la quantité totale de grisou qui se dégage chaque jour de la mine est de 37000^{m^3} . En faisant, à propos de ce gaz, la même hypothèse que pour le grisou d'Anzin, les débits en gaz rares sont :

Grisou de Frankenholz.

	Proportions dans le grisou. pour 100	Débits	
		quotidien.	annuel.
		m^3	m^3
Gaz rares en bloc.....	0,045	16	5840
Hélium.....	0,027	10	3650
Argon.....	0,020	7	2555

B. — RÉSULTATS RELATIFS A LA RADIOACTIVITÉ DES GRISOUS
ET DES HOUILLES.

Émanation du radium des grisous. — Dans aucun de nos cinq grisous, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de l'émanation du radium. Étant donné que la quantité minima d'émanation que notre méthode nous permettrait de déceler et de mesurer est d'environ $2 \cdot 10^{-11}$ curie par litre de gaz, nous pouvons affirmer que les cinq grisous étudiés par nous en contiennent moins que $2 \cdot 10^{-11}$ curie, soit 0,02 millimicrocurie, par litre. Nos analyses nous ont montré que, pour ces cinq grisous, les proportions moyennes d'azote brut sont d'environ 2 pour 100 du gaz naturel. Il s'ensuit donc que, si l'on rapporte l'émanation à l'azote brut, celui-ci en contient une proportion au plus égale à 1 millimicrocurie par litre. Au point de vue pratique, donc, ces grisous, ou même l'azote brut de ces grisous, ne sont pas radioactifs.

Radium et thorium dans les houilles. — Pour les trois grisous dont les points d'émergence ne sont pas au sein de veines de houille (Liévin, Anzin, Fraukenholtz), nous avons demandé, en vue de nos dosages de radium et de thorium, des échantillons de houille prélevés aussi près que possible des soufflards. Quant aux sondages de Lens et de Mons, les échantillons de houille examinés appartiennent à la veine même qui a fourni le grisou. Nous consignons dans le Tableau suivant les résultats de nos mesures :

Radium et thorium dans les houilles.

Origine.	Poids de houille traité, en grammes.	Cendres. pour 100	Radium en 10^{-12} g.		Thorium en 10^{-5} g.	
			dans 1 ^{re}		dans 1 ^{re}	
			de	de	de	de
			cendres.	houille.	cendres.	houille.
Liévin.....	200	46	<0,5	<0,2		
Anzin.....	2000	3,5	<0,5	<0,01	<0,5	<0,01
Lens.....	500	11	8,8	0,97	3	0,33
Frankenholz..	2000	2	2	0,04	1,5	0,03
Mons.....	2000	2,3	<0,5	<0,01	1,2	0,02

Il y aura lieu de compléter les déterminations de radium et de thorium dans la houille par l'étude, au même point de vue, des roches *encaissantes*, qui sont, en général, des grès et des schistes. On sait, par de nombreuses mesures dues à divers savants, que leur teneur moyenne est : en radium, de l'ordre $1,5 \cdot 10^{-12}$ g de radium par gramme de roche; et, en thorium, de $1,2 \cdot 10^{-5}$ g de thorium par gramme de roche.

IV. — CONSIDÉRATIONS DIVERSES. CONCLUSIONS.

Nous avons rassemblé, dans le Chapitre précédent, les résultats bruts de nos mesures. Il s'agit maintenant de déduire, de ces données nouvelles et de leur comparaison avec celles qui ont été obtenues antérieurement par d'autres auteurs et par nous-mêmes, les enseignements qu'elles comportent et les conclusions qui en découlent.

A. — REMARQUES SUR LA COMPOSITION DES GRISOUS
ET DES MÉLANGES NATURELS ANALOGUES.

Laissant de côté la partie combustible, que nous nous sommes bornés à déterminer en bloc et qui est toujours

largement prédominante dans les grisous, nous ferons les remarques suivantes :

1° Nous avons trouvé nos grisous, à l'exception d'un seul (Frankenholz), complètement dépourvus d'oxygène. Th. Schlœsing fils a fait la même constatation sur une série d'échantillons d'origine française, qui avaient été recueillis avec un soin tout particulier ⁽¹⁾. Il est, dès lors, bien probable que les traces d'oxygène que nous avons rencontrées dans notre échantillon de grisou de Frankenholz sont imputables à l'introduction accidentelle de petites quantités d'air. Tous les grisous doivent sans doute être exempts d'oxygène. Cette conclusion n'offre d'ailleurs rien que de très naturel. La houille, en effet, absorbe aisément l'oxygène, et, si un peu de ce gaz venait à y pénétrer, il ne tarderait pas à y disparaître.

La plupart des autres gaz naturels, analogues aux grisous par leur composition, qui ont été étudiés, sont donnés comme renfermant de petites quantités d'oxygène. Il est possible que, si les échantillons avaient été prélevés avec toutes les précautions nécessaires, ils eussent été trouvés entièrement exempts de ce gaz.

Quoi qu'il en soit, si l'on rapproche de ces résultats le fait que l'oxygène est complètement ou presque complètement absent dans la grande majorité des gaz des sources thermales, on ne peut s'empêcher de remarquer le contraste qui existe, eu égard à la teneur en oxygène, entre l'atmosphère interne de la Terre et son atmosphère externe, qui en contient *un cinquième*.

2° D'après nos recherches et celles de Schlœsing, il y a au plus quelques centièmes d'anhydride carbonique dans les grisous. Un de nos échantillons (Lens) en était même totalement dépourvu. Une faible teneur paraît être le cas général pour les mélanges naturels riches en gaz

(1) *Annales des Mines*, livraison de janvier 1897.

combustibles (1). On se rappelle que dans les sources thermales, au contraire, l'anhydride carbonique est souvent très abondant.

3° Les grisous renferment toujours une partie non combustible, laquelle, en dehors de l'anhydride carbonique, est constituée par l'azote et les gaz rares (mélange que nous appellerons *azote brut*).

La proportion d'azote brut, toujours très notablement inférieure à celle de la partie combustible, peut varier néanmoins dans d'assez larges limites. Un de nos grisous n'en contenait que 3,7 millièmes, et, chez les autres, la proportion était, en moyenne, voisine de 2 centièmes.

Schlœsing (2), dans l'examen qu'il a fait d'échantillons de grisou bien exempts d'air, a trouvé des proportions d'azote brut variant de 7,3 millièmes à 30 centièmes.

Des écarts encore plus larges ont été observés dans d'autres gaz naturels. Quelques chiffres seront cités ci-dessous.

4° *a.* En ce qui concerne la composition qualitative de cet azote brut, nos recherches présentent un accord très complet. Outre l'azote lui-même, les cinq gaz rares : hélium, néon, argon, krypton, xénon, ont été nettement caractérisés dans nos divers échantillons de grisou.

De son côté, Schlœsing a mis en évidence l'argon dans ceux de ses échantillons de grisou (Anzin, Plat-de-Gier, Saint-Étienne), où il l'a recherché.

L'argon et l'hélium ont, en outre, été recherchés et

(1) On trouvera, dans la très intéressante thèse du Dr Emerich Czako (*Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen*, 1913, Karlsruhe), un Tableau résumant les mesures qui ont été faites par différents auteurs relativement à la composition d'un grand nombre de gaz naturels plus ou moins riches en gaz combustibles.

(2) *Loc. cit.*

reconnus par nous dans le grisou de Liévin, et l'hélium dans ceux d'Anzin et de Plat-de-Gier ⁽¹⁾.

Ajoutons enfin que Czako a caractérisé l'hélium dans le grisou de Zeche Gneisenau ⁽²⁾.

Bref, les cinq gaz rares ont pu être reconnus dans tous les grisous où on les a recherchés. On peut en déduire qu'ils sont présents dans tous les grisous.

b. Quant aux proportions des gaz rares, elles sont toujours beaucoup plus faibles que celles de l'azote. Le mélange global des gaz rares, dans celui de nos grisous où il est le plus abondant, est de 6,5 dix-millièmes (Anzin). Dans les grisous étudiés par Schlœsing, il a varié de 1,2 (Firminy) à 60 (Plat-de-Gier) dix-millièmes.

Nous ne connaissons pas, pour le moment, les teneurs de nos grisous en néon. Nous pouvons dire seulement qu'elles sont très faibles et, de plus, qu'elles pourront généralement, dans ces gaz, être négligées devant celles de l'hélium.

Toujours infimes, les teneurs en krypton et xénon y seront, de même, négligeables devant celles de l'argon.

(1) M. Schlœsing voulut bien nous confier, à cet effet, les tubes de Plucker qu'il avait préparés avec l'« argon brut » de ces grisous.

Nous ajouterons encore que M. Schlœsing nous ayant remis deux échantillons d'« argon brut », qui se trouvaient avoir été accidentellement mélangés de fortes proportions d'air, nous avons pu néanmoins en tirer des renseignements intéressants. Le premier échantillon (provenant des grisous de Ronchamp, Anzin et Plat-de-Gier, et contenant 14,38 pour 100 d'oxygène) renfermait 26 pour 100 de gaz rares (en bloc), dans lesquels il y avait 39,24 pour 100 d'hélium; et le second (provenant des grisous de Bessèges, Liévin, Saint-Étienne, Plat-de-Gier et du « gaz de Rochebelle », et qui contenait 15,76 pour 100 d'oxygène) renfermait 10 pour 100 de gaz rares (en bloc), dans lesquels nous avons dosé 25,27 pour 100 d'hélium. Comme la teneur en hélium du mélange global des gaz rares de l'air est incomparablement moindre (98 cent-millièmes), ces mesures prouvent, pour le moins, la présence de l'hélium dans le mélange des grisous correspondants.

(2) *Loc. cit.*

Les proportions d'hélium, dans nos grisous, vont de 3 millionièmes (Lens) à 5 dix-millièmes (Mons). Dans le grisou de Zeche Gneisenau, Czakò a trouvé une teneur en hélium de 67 millionièmes. Nous reviendrons ci-dessous sur les débits d'hélium des grisous (*voir* en B).

Les teneurs en argon sont comprises, dans nos grisous, entre 3 cent-millièmes (Mons) et 4 dix-millièmes (Liévin).

c. En ce qui concerne les gaz naturels riches en gaz combustibles, autres que les grisous, nous avons relevé les observations suivantes :

Nasini, Anderlini et Salvadori ont dosé, dans le gaz de Porretta, 9,38 (moyenne) pour 100 d'azote brut, et, dans cet azote brut, 3 pour 100 d'un mélange non absorbable où ils ont mis en évidence l'argon et l'hélium (¹).

Dans les nombreux gaz naturels des États-Unis d'Amérique qu'ont étudiés P. Cady et F. Mac Farland (²), les proportions d'azote brut ont varié de 0,89 à 84,54 pour 100.

Parmi les gaz rares, ces auteurs ne se sont occupés que de l'hélium, dont les teneurs étaient comprises entre 0,009 pour 100 et 1,84 pour 100 du gaz naturel brut.

Le néon, toutefois, a, en outre, été reconnu dans un cas.

Dans quelques gaz naturels (*Erdgasen*), de provenances diverses (Allemagne, Autriche-Hongrie), qu'Emrich Czakò, postérieurement à nos recherches, a soumis à la même étude, il a trouvé des teneurs en azote brut allant de 0,73 à 46,55 pour 100, et des proportions d'hélium comprises entre 0,0014 et 0,38 pour 100 du gaz naturel brut. Certains débits observés présentent un grand intérêt; nous en parlerons plus loin (en B) (³).

Antérieurement aux travaux de Czakò, Voller et

(¹) *Gazz. chim. ital.*, t. XXVIII, p. 111.

(²) *Journ. amer. chem. Soc.*, t. XXIX, novembre 1907, p. 1523.

(³) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. LXXXII, 1913, p. 249.

Walter avaient déjà dans un des gaz naturels (Neuen-gamme) étudiés par cet auteur, reconnu la présence de l'argon et de l'hélium ⁽¹⁾.

Ajoutons enfin, dans le même ordre de faits, que Sir James Dewar a caractérisé le néon dans des gaz de pétrole ⁽²⁾.

5° On voit, par ce qui précède, que si un grand nombre de gaz naturels riches en gaz combustibles ont été étudiés, il n'en est pas qui aient fait l'objet de recherches aussi complètes que nos grisous, dans chacun desquels nous avons reconnu les cinq gaz rares à côté de l'azote et dosé ces divers éléments, sauf le néon. Toutefois, si les recherches effectuées par les auteurs ont été plus ou moins sommaires, nous constatons que les différents et nombreux résultats partiels concordent parfaitement avec ceux que nous avons nous-mêmes obtenus. Et l'on peut en inférer que l'azote et les cinq gaz rares sont présents dans tous les gaz souterrains riches en gaz combustibles.

Nous savons, d'autre part (*voir* notre Introduction, *Ann. de Chimie*, 9^e série, t. IV, p. 145), que les cinq gaz rares accompagnent constamment l'azote dans tous les gaz de sources thermales. Il est donc logique de considérer le fait comme général pour tous les mélanges

⁽¹⁾ *Jahrb. d. Hamburg Wiss. Anstalten*, t. XXVIII, 1910, Heft 5.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. III, 1904, p. 5 et 12.

Observons ici qu'avant la découverte des gaz rares un grand nombre d'autres gaz naturels divers, appartenant aux régions du globe les plus variées, avaient fait l'objet, de la part de différents auteurs, d'études généralement sommaires. Il suffira de rappeler ici les analyses classiques que Fouqué et Gorceix publièrent, en 1869, d'une vingtaine de gaz italiens, où les teneurs en gaz combustible dépassaient généralement 90 pour 100, le reste, hormis l'anhydride carbonique, étant compté comme « azote » (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, 1869, p. 946). Cet « azote » n'était certainement pas de l'azote pur, mais de l'« azote brut » au sens que nous attribuons à cette expression, c'est-à-dire un mélange d'azote et de gaz rares.

gazeux naturels. Cette conclusion se dégagera avec plus de force encore lorsque, poussant plus avant l'examen de nos résultats, nous envisagerons certains rapports numériques (*voir* ci-dessous, en C).

B. — Hélium des grisous et radioactivité.

Il est établi, par tout ce qui précède, que l'hélium est un des éléments constitutifs de tous les mélanges gazeux naturels. Ce fait est en complet accord avec les prévisions. L'hélium, en effet, se produit dans la désintégration des substances radioactives, et des traces de celles-ci se rencontrent en tous lieux dans le sol et le sous-sol. On devait donc y rencontrer partout l'hélium.

Ce point étant acquis, diverses considérations trouveront ici leur place.

1° Il résulte de nos recherches que les grisous peuvent renfermer des proportions relativement importantes d'hélium (5 dix-millièmes à Mons). Si l'on tient compte des forts débits qu'ils présentent généralement, on s'aperçoit que des quantités considérables d'hélium sont déversées par cette voie dans l'atmosphère. La mine d'Anzin (0,04 pour 100 d'hélium) en dégage 12^{m^3} par jour, soit 4380^{m^3} par an, et celle de Frankenholz (0,027 pour 100) 10^{m^3} par jour, soit 3650^{m^3} par an. Ces débits sont énormes, et ils surpassent de beaucoup ceux que nous avons rencontrés dans les sources thermales les plus riches (Santenay, 18^{m^3} par an; Nérès, 34^{m^3} par an). Il convient toutefois de ne pas oublier, à ce propos, que les dégagements gazeux des sources thermales sont constants et durables, tandis que les soufflards des grisous s'épuisent généralement en quelques années. Et nous ignorons lequel, de l'hélium des sources ou de celui des grisous, l'emporterait si l'on considérait une longue période de temps.

Rappelons ici l'intérêt que présentent, à un autre point de vue, les dégagements gazeux de certaines sources

thermales. Si les débits des sources de Maizières et de Santenay apparaissent relativement faibles devant ceux des grisous (respectivement 1^{m^3} et 18^{m^3} par an), les concentrations en hélium y sont, par contre, très élevées : le gaz spontané brut renferme, à Maizières, près de 6 pour 100 d'hélium, et, à Santenay, 10 pour 100 (1).

2° Nous avons reconnu des traces de radium et de thorium dans les houilles d'où proviennent nos grisous (moyennes : $0,2 \cdot 10^{-12}$ g de radium et $0,1 \cdot 10^{-5}$ g de thorium par gramme de houille). En dehors de nos déterminations, les seules, à notre connaissance, qui aient été faites relativement à la radioactivité des houilles, sont dues à Lloyd et Cunningham, de l'Université d'Alabama (États-Unis d'Amérique), qui, tout récemment, ont dosé le radium dans dix échantillons de houille provenant de différentes localités et dans un lignite; la moyenne des teneurs était de $0,166 \cdot 10^{-12}$ g de radium par gramme de houille (2). Ces résultats, comme on le voit, sont en parfaite concordance avec ceux de nos dosages de radium.

Si nous n'avons pas trouvé radioactifs les grisous eux-mêmes, cela tient, sans aucun doute, à l'insuffisance de la sensibilité de notre méthode. Minimales, en effet, sont les quantités d'émanation que les faibles traces de radium des houilles, pour ne parler que de cet élément radioactif, dont l'émanation est à destruction lente, doivent déverser dans les grisous (3).

Les infimes teneurs des houilles ou des grisous en matières radioactives peuvent-elles rendre compte des énormes débits d'hélium des soufflards? Nous donnerons

(1) *Jour. de Chim.-Phys.*, t. XI, 1913, p. 121.

(2) *Amer. chem. Journ.*, t. L, 1913, p. 47.

(3) L'observation suivante confirme cette manière de voir. Jean Barrois ayant recherché, par la même méthode que la nôtre, l'émanation du radium dans trois sources d'eau des houillères du Nord de la France, il ne put la déceler (traces) que dans une seule d'entre elles,

à cet égard, à titre d'exemple, le calcul suivant, relatif au grisou de Frankenholz.

Le grisou qui se dégage de cette mine amène au jour, quotidiennement, 9^{m^3} d'hélium. Pour fixer les idées, nous supposerons que la quantité totale d'hélium qu'elle aura déversée dans l'atmosphère, lorsqu'elle sera épuisée, est équivalente à celle qu'elle fournirait avec le débit actuel, et le gaz ayant partout et toujours la même teneur en hélium (0,027 pour 100), pendant 20 ans, ce qui donnerait le volume de 73000^{m^3} . Admettons pour un instant, en outre, que cette quantité d'hélium représente la totalité de celle qui a été produite par les matières radioactives de la houille (dont nous supposerons encore, pour simplifier, que la masse n'a pas diminué) depuis la période carbonifère, que nous ferons remonter, pour prendre un chiffre moyen parmi ceux qui ont été proposés, à 100 millions d'années. Connaissant les teneurs de la houille de Frankenholz en radium ($0,04 \cdot 10^{-12}$ g de radium par gramme de houille) et en thorium ($0,03 \cdot 10^{-5}$ g de thorium par gramme de houille), ainsi que les lois de production de l'hélium par le radium et le thorium (¹), on trouve qu'il a été produit $2,2 \cdot 10^{-3}$ mm³ d'hélium par gramme de houille, et que, par conséquent, le poids de houille d'où proviendraient les 73000^{m^3} d'hélium serait de 33 milliards de tonnes (soit 22 milliards de mètres cubes; c'est environ 1000 fois la production annuelle de la France). Mais n'est-il pas probable que l'hélium engendré reste, en grande partie, occlus dans la houille, et

(¹) Nous supposons que le radium, dans la houille, est en équilibre radioactif avec tous les termes de sa série. Dans ces conditions, la quantité d'hélium annuellement produite par l'ensemble de la série est de 316^{mm^3} pour chaque gramme de radium présent.

De même, pour 1^{g} de thorium en équilibre radioactif avec sa série, la production annuelle d'hélium par l'ensemble des termes est de $3,1 \cdot 10^{-5}$ mm³.

qu'une fraction très petite doit seule en sortir, en sorte que la masse de houille qui aurait été réellement nécessaire pour que la mine puisse répandre dans l'atmosphère 73000 m^3 d'hélium serait très supérieure à 33 milliards de tonnes (peut-être 100 fois ou 1000 cette quantité, peut-être beaucoup plus encore)? Il semble donc, d'après ces évaluations, qu'il n'y ait qu'une très petite fraction de l'hélium des grisous qui doive être issue des matières radioactives de la houille (1).

D'un autre côté, il résulte de nos recherches que l'hélium est toujours accompagné, dans les grisous, des quatre autres gaz rares : néon, argon, krypton, xénon. Or ceux-ci ne sont certainement pas produits par la houille : ils viennent, sans aucun doute, d'ailleurs. Et comme nos travaux antérieurs ont prouvé que les cinq gaz rares se trouvent toujours ensemble dans les mélanges naturels, il est ainsi démontré que les matières radioactives de la houille ne sont pour rien dans la production d'une partie, au moins, de l'hélium des grisous. Nous pensons pouvoir ajouter que cette partie est de beaucoup la plus importante.

On pourrait envisager le même problème en considérant aussi les roches encaissantes, dans la substance desquelles sont également disséminées des matières radioactives. D'après les plus récentes études, les teneurs moyennes des roches sédimentaires sont, pour le radium,

(1) Des données essentielles font défaut pour une discussion plus approfondie de la question. Il serait indispensable de connaître, notamment, la quantité d'hélium qu'un poids déterminé de houille contient, effectivement, avant la naissance et après l'extinction du soufflard. Dans le même ordre d'idées, la détermination de l'hélium (et aussi des autres gaz rares) dans le gaz d'éclairage ne serait pas sans présenter un réel intérêt au regard de la Physique du Globe. Il est vraisemblable que l'éclairage et le chauffage au gaz, et, en général, la combustion de la houille, introduisent des quantités relativement considérables d'hélium dans l'atmosphère.

$1,5 \cdot 10^{-12}$ g de radium par gramme de roche et, pour le thorium, $1,16 \cdot 10^{-5}$ g de thorium par gramme de roche⁽¹⁾, soit environ 40 fois les teneurs en radium et en thorium des houilles⁽²⁾. On voit donc qu'un raisonnement semblable au précédent conduirait à des chiffres du même ordre de grandeur et, par conséquent, à une conclusion analogue⁽³⁾.

Quoi qu'il en soit, en présence de quantités aussi considérables d'hélium, il est hors de doute qu'il n'y en a qu'une minime fraction qui soit de formation récente, de l'hélium *jeune*; on peut dire, en toute assurance, que la presque totalité est, au contraire, de l'hélium ancien, de l'hélium *fossile*, et qu'une partie au moins (sans doute de beaucoup la plus importante) n'est pas issue des matières radioactives de la houille. Comment, par quel mécanisme, cet hélium étranger a-t-il pu être amené dans la masse des houilles grisouteuses? Nous nous contenterons, pour l'instant, de poser la question. Elle se présente, en effet, de la même manière pour les autres gaz rares qui, comme nous savons, font également partie constitutive des grisous. Nous l'examinerons plus loin dans son ensemble (*voir* en D).

3^e a. Parmi les faits intéressants que Czako a mis en

(¹) J. JOLY, *Phil. Mag.*, 6^e série, t. XXIV, 1912, p. 694.

(²) On a remarqué que, dans les roches, le rapport entre le thorium et le radium paraît présenter une certaine constance; il est généralement voisin de 10^7 . Nous voyons que ce rapport se retrouve avec sa même valeur dans les houilles.

(³) Dans le Mémoire sur les gaz rares des sources thermales publié au *Journal de Chimie-Physique* (t. XI, février 1913), on a laissé de côté, à propos de l'hélium des sources et de l'atmosphère, le thorium des roches, et l'on n'a fait entrer en ligne de compte que le radium. Il serait facile, reprenant la question, de la compléter. Indiquons seulement ici qu'au point de vue de la production de l'hélium dans les roches de l'écorce terrestre en général, le thorium présente à peu près la même importance que le radium.

lumière dans sa toute récente étude de quelques dégagements de gaz souterrains riches en gaz combustibles (*Erdgasen*) ⁽¹⁾, c'est avec raison qu'il appelle l'attention sur les importants débits de deux de ces gaz : celui de Kissarmas (forage n° II) et celui de Neuengamme. Les quantités d'hélium annuellement fournies sont de 4380^{m³} pour le premier et de 25550^{m³} pour le second. Ces débits sont du même ordre que celui que nous avons signalé à Anzin (4380^{m³} d'hélium par an). Le débit de Neuengamme, toutefois, est sensiblement plus élevé. Le dégagement gazeux de Neuengamme constitue, sans doute, la source d'hélium la plus abondante qui soit actuellement connue ⁽²⁾.

Ces nouveaux documents, s'ajoutant à ceux qu'ont apportés nos travaux sur les gaz spontanés de sources thermales et sur les grisous, font entrevoir quelles énormes quantités d'hélium sont sans cesse amenées au jour par les dégagements de gaz souterrains. Notre atmosphère s'enrichit-elle, de ce fait, en hélium, ou, au contraire, sa teneur en hélium reste-t-elle constante ou même diminue-t-elle, comme on le suppose, grâce à une véritable distillation d'hélium qui s'effectuerait perpétuellement vers les espaces célestes ? Des dosages précis d'hélium dans l'air, effectués à de longs intervalles de temps, pourraient fournir à cet égard de précieuses indications. Quoi qu'il en soit, étant donnée l'étroite parenté de l'hélium avec les corps radioactifs, nous ne saurions

(1) *Zeitsch. für anorg. Chem.*, t. LXXXII, 1913, p. 264.

(2) P. Cady et Mac Farland n'indiquent pas dans leur Mémoire (*loc. cit.*) les débits des gaz naturels qu'ils ont étudiés, et où ils ont généralement rencontré des proportions relativement importantes d'hélium. Plusieurs de ces débits doivent être considérables, attendu que les gaz correspondants sont largement utilisés pour des usages industriels.

trop insister sur l'intérêt qui s'attacherait à l'étude d'un tel problème au point de vue de la Physique du Globe et de l'Évolution des Mondes.⁽¹⁾

b. Czakó a constaté que ses mélanges gazeux souterrains étaient tous radioactifs, et que l'activité, extrêmement faible dans quelques cas, était en rapport avec la nature du terrain d'origine. D'une vue d'ensemble sur les résultats observés il conclut, en dépit de quelques exceptions, à l'existence d'une certaine proportionnalité entre la radioactivité des gaz et leur richesse en hélium. Nous ne saurions, quant à nous, souscrire à cette opinion. Les nombreuses déterminations que nous avons effectuées sur les gaz des sources thermales nous ont prouvé l'absence de toute relation, même grossière, entre l'hélium des sources et leur radioactivité, et il n'y a aucune raison de supposer qu'il doive en être autrement pour des mélanges riches en gaz combustibles. Nous tenons donc pour fortuites les concordances observées par Czakó ⁽²⁾.

C. — CONSTANCE DE CERTAINS RAPPORTS.

Nous avons montré dans notre Introduction que les rapports, en volumes, du krypton à l'argon, du xénon à

(1) Nous rappelons que, dans cet ordre d'idées, diverses considérations ont été présentées dans le Mémoire sur les gaz rares des sources thermales paru au *Journal de Chim.-Phys.* (t. XI, 1913, p. 128 et suiv.).

(2) Nous ne pouvons que mentionner ici, pour mémoire, les recherches qui ont été faites par quelques autres auteurs, au point de vue de la radioactivité, sur un grand nombre de gaz naturels plus ou moins riches en gaz combustibles : par HIMSTEDT, sur divers gaz de pétrole (*Phys. Zeitschr.*, t. V, 1904, p. 210); par BURTON sur des gaz de pétrole de l'Amérique du Nord (*Phys. Zeitschr.*, 1904, p. 511); par MAC LENNAN, sur quelques gaz naturels de West-Ontario (*Nature*, t. LXX, 1904, p. 151); par HURMUZESCU, sur les pétroles de Roumanie (*Petroleum*, t. III, 1907, p. 235; *Annal. scientif. de l'Université de Jassy*, t. V, 1901, p. 1). Ces auteurs ne se sont occupés que des émanations radioactives et n'ont fait aucune détermination d'hélium.

l'argon, du xénon au krypton, et de chacun de ces gaz à l'azote, dans les gaz spontanés des sources thermales, présentent, d'après les mesures faites par nous sur un grand nombre de ces mélanges naturels, un caractère de constance tout à fait évident, que leurs valeurs respectives *moyennes* sont très voisines (légèrement supérieures) des valeurs des rapports correspondants dans l'air atmosphérique. Cette constance remarquable nous a paru s'expliquer au moyen d'une hypothèse très simple, laquelle, remontant jusqu'à la nébuleuse génératrice du système solaire, s'appuie sur l'inertie chimique des éléments considérés ⁽¹⁾, ainsi que sur leur faculté de conserver l'état gazeux dans un large champ de variation des conditions physiques.

Ayant dosé l'azote et les gaz rares dans les grisous, il est naturel que nous recherchions si la loi de constance s'étend aussi à ces mélanges gazeux, absolument différents de ceux qui ont fait l'objet de nos travaux antérieurs.

A cet effet, nous avons calculé, pour les échantillons de grisou étudiés, les rapports argon-azote, krypton-argon, xénon-argon et xénon-krypton. Les valeurs de quelques rapports ont, en outre, pu être déterminées dans deux échantillons d'*argon brut* (ce que nous appelons mélange global des gaz rares) de grisous, obligeamment mis à notre disposition par M. Th. Schlœsing fils ⁽²⁾.

Dans le Tableau suivant, nous donnons les valeurs respectives, en volumes, de ces divers rapports, la valeur que chacun d'eux présente dans l'air atmosphé-

(1) Nous rappelons que l'azote, au point de vue de la Géologie, peut être considéré, d'après nos recherches, comme un gaz sensiblement inerte.

(2) Les deux échantillons d'argon brut sont ceux dont il est question dans la note de la page 234. L'échantillon n° I provenait des grisous de Ronchamp, Anzin et Plat-de-Gier et l'échantillon n° II provenait des grisous de Bessèges, Liévin, Saint-Étienne, Plat-de-Gier et du gaz de Rochebelle.

rique étant conventionnellement prise pour unité. Nous y ajoutons, à titre d'indication, les valeurs absolues, multipliées par 100, des rapports argon-azote :

Provenance du grisou.	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}} \cdot 10^2$	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}}$ (grisou)	$\frac{\text{Kr}}{\text{Ar}}$ (grisou)	$\frac{\text{Xe}}{\text{Ar}}$ (grisou)	$\frac{\text{Xe}}{\text{Kr}}$ (grisou)
		$\frac{\text{Ar}}{\text{N}}$ (air)	$\frac{\text{Kr}}{\text{Ar}}$ (air)	$\frac{\text{Xe}}{\text{Ar}}$ (air)	$\frac{\text{Xe}}{\text{Kr}}$ (air)
Ar.....	1,18	1	1	1	1
Liévin.....	1,63	1,38	1,4	1,2	0,9
Wazin.....	1,15	0,97	1	1,1	1,1
Lens.....	2,03	1,72	0,5	0,3	0,7
Frankenholz (Pala-					
tinat).....	1,003	0,85	1,1	1,2	1,1
Mons (Belgique)....	0,97	0,82	1,3	2,1	1,6
Gaz de M. Schlœsing					
(échantillon n° I)..			1	1	1
Gaz de M. Schlœsing					
(échantillon n° II).			1,4	2	1,4

a. On voit que les divers rapports, lorsque l'on prend le rapport dans l'air pour unité, sont assez voisins les uns des autres, et qu'ils s'éloignent relativement peu de l'unité. Ils sont d'ailleurs tous (sauf trois des rapports du grisou de Lens) compris entre les limites extrêmes atteintes par les rapports correspondants des mélanges gazeux naturels précédemment étudiés. Il nous paraît donc légitime d'affirmer que la loi de constance des rapports entre les gaz chimiquement inertes dans les mélanges gazeux naturels s'applique certainement aussi aux grisoux (¹).

b. Nous ne pouvons cependant pas ne pas observer

(¹) Nous tenons à rappeler, à ce sujet, que Schlœsing avait déjà observé que le rapport de l'argon brut (mélange global des gaz rares) à l'azote dans les grisoux varie entre des limites peu étendues, et qu'il est quelquefois très voisin de la valeur qu'il présente dans l'air (*Annales des Mines*, janvier 1897). Ce qui est dit plus loin montrera que la principale cause des écarts était l'hélium, dont les rapports avec les autres gaz inertes ne présentent aucune uniformité.

que, malgré le petit nombre de cas étudiés, les variations de ces divers rapports se montrent beaucoup plus étendues dans les grisous que dans les gaz thermaux. Il convient de remarquer, en outre, que la plupart des valeurs des rapports ci-dessus sont inférieures aux valeurs moyennes des rapports correspondants pour les gaz thermaux; et l'on voit, en particulier, combien sont faibles les valeurs de trois des rapports dans le grisou de Lens (0,5; 0,3; 0,7). Nous reviendrons plus loin sur ces divers points.

c. Pour ce qui est des mélanges gazeux naturels riches en gaz combustibles autres que les grisous, nous n'avons pu, faute de données expérimentales, calculer les rapports que nous venons d'envisager. C'est une lacune que nous nous efforcerons de combler dans la suite.

Cas de l'hélium. — Variabilité des rapports. — Dans ce qui vient d'être dit sur les rapports mutuels des gaz inertes, nous n'avons mis en cause que l'argon, le krypton, le xénon et l'azote, laissant de côté l'hélium et le néon. La raison en est, pour le néon, en ce que les données analytiques quantitatives nous font totalement défaut. En attendant les résultats expérimentaux indispensables, nous présenterons plus loin quelques réflexions à son sujet. Nous sommes en mesure, par contre, de traiter le cas de l'hélium.

a. Il résulte de nos déterminations, en ce qui concerne l'hélium, que son rapport avec l'un quelconque des autres gaz inertes ne présente aucune régularité. Dans le Tableau suivant, nous donnons, à titre d'exemples, les rapports hélium-argon dans nos grisous, les valeurs de ces rapports quand on prend la valeur dans l'air pour unité, et les rapports hélium-azote en valeurs absolues et calculés également par rapport à l'air.

Provenance.	$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$	$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$ (grisou)	$\frac{\text{He}}{\text{N}}$	$\frac{\text{He}}{\text{N}}$ (grisou)
		$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$ (air)		$\frac{\text{He}}{\text{N}}$ (air)
Liévin.....	0,325	606,3	0,0054	790
Anzin.....	2,095	3909	0,0237	3470
Lens.....	0,00817	15,25	0,00021	30
Frankenholz...	1,286	2400	0,0133	1950
Mons.....	16,67	31095	0,1576	23100

L'absence de toute constance est évidente. L'hélium se sépare ici nettement des autres gaz inertes. On voit, en outre, que ces rapports sont tous très supérieurs à ce qu'ils sont dans l'air. Le rapport hélium-argon, par exemple, dans le cas où il est le moins fort, à Lens, l'est cependant encore 15,25 fois plus que dans l'air; et, à Mons, il l'est 31095 fois plus. Nous donnerons ci-dessous l'explication de l'absence de toute régularité dans ces rapports.

On remarquera la valeur très élevée du rapport hélium-azote du grisou de Mons; cette valeur correspond à 13 pour 100 d'hélium dans l'azote brut. L'azote brut du grisou de Mons est, à notre connaissance, le plus riche en hélium parmi tous les azotes bruts des mélanges gazeux naturels qui ont été étudiés jusqu'ici ⁽¹⁾.

b. En dehors des grisous, nous avons pu, utilisant des données de Hamilton, P. Cady et David F. Mac Farland ⁽²⁾ et de Emerich Czako ⁽³⁾, relatives à divers mélanges gazeux naturels riches en gaz combustibles, dresser le Tableau ci-après, où est envisagé le rapport hélium-azote :

(1) Rappelons, à ce propos, que, d'après nos mesures, le gaz spontané brut de la source Lithium, à Santenay, renferme 10,16 pour 100 d'hélium, et que le rapport hélium-azote y est 18700 fois plus grand que dans l'air.

(2) *Loc. cit.*

(3) *Loc. cit.*

Provenance.	Auteurs.	N du gaz brut (¹). pour 100	He du gaz brut. pour 100	He N
Kissármás.....	E. Czakó	0,73	0,0014	0,00
Neuengamme.....	Id.	3,32	0,0141	0,00
Dexter (Kansas).....	P. Cady et Mac Farland	82,70	1,84	0,02
Euréka (Kansas).....	Id.	46,40	1,50	0,03
Moline (Kansas).....	Id.	24,85	0,51	0,02
New-Albany (Kansas)....	Id.	9,84	0,49	0,05
Garnett (Kansas).....	Id.	4,61	0,37	0,08
Buffalo (Kansas).....	Id.	2,46	0,27	0,10
Bonner Springs (Kansas)..	Id.	2,36	0,104	0,04
Lawrence Pipe (Kansas)..	Id.	1,57	0,17	0,10
Caney (Kansas).....	Id.	6,46	0,08	0,01
Sheffield, Mo. (Kansas) ..	Id.	5,43	0,041	0,00
Tracy Ave (Kansas).....	Id.	3,65	0,013	0,00
Paola (Kansas).....	Id.	0,88	0,0093	0,01

En examinant ce Tableau, on constate de notables divergences dans les valeurs des rapports. A Kissármás, par exemple, il est 63 fois plus petit qu'à Buffalo. Il y a cependant lieu d'observer que les écarts sont relativement peu étendus pour la plupart des gaz étudiés par P. Cady et D. Mac Farland : dans 41 échantillons sur 47, le rapport hélium-azote est compris entre 0,01 et 0,11. On trouverait sans doute l'explication de la faible amplitude de ces oscillations dans l'analogie des terrains d'origine et

(¹) L'hélium est le seul gaz rare que les auteurs aient dosé; de sorte que ce qu'ils comptent comme azote est très probablement le mélange azote — gaz rares — hélium. C'est dans cette hypothèse que nos calculs de rapports ont été faits.

Ajoutons que beaucoup des échantillons de gaz étudiés sont donnés comme renfermant de petites quantités d'oxygène. Il est vraisemblable que ce gaz provenait d'une contamination par l'air.

des terrains traversés par les différents gaz, qui proviennent d'ailleurs tous de la même contrée (Kansas) (1).

Remarquons que l'azote brut de ces gaz américains est presque toujours très riche en hélium. A Lawrence Pipe, il en contient 9,77 pour 100 et, à Buffalo, 9,88 pour 100; ces teneurs, comme on le voit, se rapprochent beaucoup de celle que nous avons rencontrée dans l'azote brut du grisou de Mons (13 pour 100).

c. Cette absence de toute uniformité dans les rapports entre l'hélium et les autres gaz inertes, que nous venons de constater chez les grisous et autres mélanges naturels riches en gaz combustibles, nous rappelons qu'elle s'observe également (voir notre Introduction, *Ann. de Chimie*, 9^e série, t. IV, p. 155) chez les gaz des sources thermales. L'explication du même fait sera identique dans les deux cas. Si de l'hélium est engendré sans cesse et partout dans l'écorce terrestre par les corps radioactifs, le dégagement de ce gaz des roches où il est occlus dépend de divers facteurs : âge des roches, perméabilité, température, pression, etc.; et, par suite, les valeurs des rapports entre la teneur en hélium et celles des autres gaz inertes dans les mélanges gazeux naturels ne sauraient être que fort capricieuses.

Remarque sur le néon. — Le néon est le seul des cinq gaz rares que nous n'ayons pas encore dosé dans nos mélanges. Nous ignorons donc les valeurs de ses rapports avec les autres gaz inertes. C'est une lacune que nous nous proposons de combler prochainement. L'expérience fera apparaître la constance ou la variabilité des rapports. Si les rapports du néon vis-à-vis de l'argon (ainsi que

(1) P. Cady et D. Mac Farland ont noté que les gaz également riches en hélium semblent se distribuer géographiquement sur des lignes semblables à celles suivant lesquelles se placent les gaz possédant la même teneur en hydrocarbures. Il nous paraît qu'il y aurait lieu de considérer également, au même point de vue, les teneurs en hélium et les teneurs en azote.

vis-à-vis du krypton et du xénon et aussi de l'azote; l'hélium se place à part, d'après ce qui précède) sont constants, ce sera la preuve, comme c'est le cas pour l'argon (et aussi pour le krypton, le xénon et l'azote) qu'il ne se produit actuellement de néon dans la Nature ni par analyse [désintégration d'autres atomes ⁽¹⁾] ni par synthèse [fusion d'autres atomes ⁽²⁾]. Si, au contraire, on constate la variabilité des rapports, il faudra en conclure qu'il y a actuellement formation de néon, dans la Nature, par l'un ou l'autre de ces deux processus ⁽³⁾.

D. — CONCLUSIONS.

1° Il est impossible, en considérant dans leur ensemble les nombreux faits relatifs à l'*azote brut* (azote + gaz rares) qui ont été rapportés dans ce Mémoire, de ne pas apercevoir l'étroite analogie de composition qui s'en dégage entre l'azote brut des grisous ou autres mélanges naturels riches en gaz combustibles, d'une part, et celui des gaz thermaux, d'autre part. Partout l'azote brut a la même composition qualitative : azote, hélium, néon, argon, krypton, xénon. Partout la proportion d'azote est largement prédominante; partout également les deux gaz

⁽¹⁾ Voir les réflexions qui ont été présentées à ce sujet dans le Mémoire du *Journal de Chimie-Physique*, t. XI, 1913, p. 149.

⁽²⁾ Nos expériences nous permettent d'affirmer qu'il y a, dans tous les mélanges gazeux naturels que nous avons eu l'occasion d'étudier jusqu'à ce jour, des proportions très faibles de néon, et que, de plus, ces proportions y sont généralement négligeables devant celles de l'hélium. Nous pouvons donc prévoir, *pour le moins*, que si les rapports du néon avec l'argon (ou avec le krypton, le xénon ou l'azote) se montrent variables, ils ne peuvent l'être qu'entre des limites beaucoup moins étendues que dans le cas de l'hélium.

⁽³⁾ Nous nous bornerons à mentionner ici, pour mémoire, les expériences si suggestives qui se poursuivent à ce double point de vue dans le laboratoire de Sir William Ramsay.

rare les plus abondants sont l'argon et l'hélium, devant lesquels le krypton et le xénon sont toujours, et le néon presque toujours, négligeables. Partout encore, nous trouvons que les rapports krypton-argon sont voisins les uns des autres, ainsi que les rapports xénon-argon et xénon-krypton, et aussi ceux de chacun de ces gaz avec l'azote. Dans les diverses catégories de mélanges gazeux, enfin, nous constatons la même irrégularité dans les rapports entre l'hélium, d'un côté, et, de l'autre, l'azote, l'argon, le krypton et le xénon (¹), contrastant manifestement avec la fixité des rapports mutuels de ces derniers éléments.

Une telle ressemblance ne peut se comprendre que si tous ces azotes bruts ont une origine commune.

Considérons, en effet, pour fixer les idées, l'azote brut des grisous et celui des gaz thermaux. Si ces deux azotes bruts avaient une origine différente, la similitude dans la composition qualitative pourrait, à la grande rigueur, se concevoir; mais comment s'expliquerait-on la constance des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon dans tous les mélanges? Il faut donc que l'origine des azotes bruts soit commune.

2^o Une conséquence de cette manière de voir est que l'azote des grisous ne peut provenir de la houille. S'il en était ainsi, en effet, la houille devrait être la source de tous les azotes bruts, puisque les azotes bruts doivent avoir nécessairement tous la même origine; et l'azote, avec les gaz rares, dont il resterait à trouver la provenance, devrait donc passer des houilles grisouteuses dans les sources thermales. Or cela est inadmissible, attendu que les terrains houillers ne constituent qu'une minime fraction de l'écorce terrestre, et qu'il y a des

(¹) Nous rappelons que les données quantitatives précises nous manquent en ce qui concerne le néon.

sources thermales dans toutes les contrées, houillères ou non. L'azote du grisou n'est donc pas issu de la houille. C'est de l'azote *minéral*, qui, sans aucun doute possible, vient d'ailleurs, ainsi que les gaz rares qui l'accompagnent ⁽¹⁾.

On prouverait par le même raisonnement que l'azote des gaz de pétrole a également une origine minérale, et que, comme les gaz rares, il vient aussi d'ailleurs.

On peut donc dire que chaque valeur des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon, sensiblement la même dans tous les mélanges gazeux naturels, caractérise l'azote brut de ces mélanges et en est comme la *marque de fabrique*. L'air atmosphérique, rappelons-le, ne fait pas exception à la règle, puisque les divers rapports y présentent des valeurs voisines de celles qu'on trouve dans les mélanges souterrains. Et l'analogie qui apparaît, à ce point de vue, entre l'atmosphère externe et l'atmosphère interne de la Terre ne laisse pas que d'être fort suggestive ⁽²⁾.

3° Cet azote brut, dont nous venons ainsi de prouver la communauté d'origine pour tous les mélanges gazeux naturels, d'où provient-il?

Nous remonterons ici encore, comme nous l'avons fait lorsque nous nous sommes proposé d'expliquer la constance de nos rapports, jusqu'à la nébuleuse solaire.

La masse gazeuse incandescente devait être un mélange relativement homogène dans ses différentes parties. Le fragment constitutif de la Terre s'étant détaché, celle-ci

(1) Th. Schloësing fils (*loc. cit.*) était arrivé à conclure également que l'azote des grisous ne pouvait être issu de la houille. Il pensait qu'il provenait de l'atmosphère : la houille aurait emprisonné de l'air en donnant naissance au grisou. Nous proposerons plus loin (en 3°) une autre explication.

(2) Observons que l'azote brut de l'air atmosphérique s'écarte de la plupart des azotes bruts des mélanges souterrains par sa faible teneur en hélium ($\frac{1}{100000}$).

comprend bientôt trois régions concentriques : une masse en fusion, une écorce solide hétérogène et l'atmosphère gazeuse. Au cours de l'évolution continue de la Planète, tandis que les autres éléments contractaient des combinaisons mutuelles, les gaz rares, en vertu de leur inertie chimique, et aussi, en grande partie, l'azote, élément *relativement* inerte, sont demeurés libres, et comme ils sont difficilement liquéfiables, ils ont conservé l'état gazeux; et leurs rapports quantitatifs mutuels, dans l'atmosphère externe comme dans les mélanges gazeux souterrains qui furent emprisonnés ou occlus dans les roches de l'écorce au moment de sa solidification, ont dû se maintenir peu différents de ce qu'ils étaient au début ⁽¹⁾.

Bref, notre *azote brut* (azote + gaz rares) a gardé intact son cachet d'origine depuis l'époque de la nébuleuse jusqu'à nos jours.

4^e L'azote brut occlus est susceptible d'être dégagé par diverses causes, parmi lesquelles l'action des eaux profondes n'est, sans doute, pas la moins importante ⁽²⁾. Celui qui est emprisonné (dans des poches plus ou moins volumineuses) peut être libéré sous l'influence des mouvements d'ensemble ou locaux de l'écorce : tremblements de terre, éruptions volcaniques, etc., amenant des ruptures et des dislocations. Quels que soient les mécanismes, l'azote brut, une fois mis en liberté, se répandra de proche en proche, à travers les fissures, entraîné par les eaux, par diffusion, etc., dans les différents milieux de l'écorce. Il pénétrera, notamment, dans la houille, et ira se mêler

(1) Hormis ce qui regarde l'hélium, dont nous savons qu'il y a production continue aux dépens des corps radioactifs dans l'écorce terrestre, et qui est plus ou moins abondant dans les mélanges souterrains, par rapport aux autres gaz inertes, suivant la nature des terrains traversés.

(2) Armand Gautier a émis l'idée que la plus grande partie des gaz thermaux doit provenir du noyau terrestre incandescent (*Revue scientifique*, 2 et 9 novembre 1907).

au méthane du grisou. Il rencontrera également les pétroles et, avec les hydrocarbures volatils de ces derniers, il s'échappera dans l'atmosphère.

On prévoit, ainsi, que tous les gaz issus du sein de la terre : gaz thermaux, grisous, gaz de pétroles, gaz volcaniques, etc., devront contenir une certaine proportion de cet azote brut, et c'est là une prévision que l'expérience vérifie complètement.

5° L'azote brut des mélanges naturels, nous ne saurions trop le répéter, se reconnaît partout et toujours à sa marque de fabrique : l'inertie chimique de l'azote, de l'argon, du krypton et du xénon, et la propriété que possèdent ces gaz d'être difficilement liquéfiables, font que chacun de leurs rapports quantitatifs mutuels présente, dans les différents mélanges, une valeur toujours voisine de la valeur moyenne correspondante. Cette loi de constance ne peut être altérée que par des processus physiques : occlusion, dissolution, diffusion, etc., c'est-à-dire entre les limites peu étendues.

Nous avons observé, en fait, quelques écarts relativement notables dans les grisous. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque le charbon est une matière susceptible d'absorber les différents gaz dans des proportions fort inégales et, par suite, de leur faire subir un véritable fractionnement (¹). Ailleurs, le fractionnement naturel peut être opéré par diffusion, par dissolution, etc., et les effets produits varieront suivant les conditions de température et de pression, suivant la nature du solvant, etc.

A la réflexion, on voit donc que ce serait la constance rigoureuse des rapports qui devrait nous surprendre.

6° Nous venons, en ce qui concerne les légères varia-

(¹) On se souvient que c'est précisément sur cette propriété que reposent nos méthodes de détermination qualitative et quantitative des différents gaz rares.

tions des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon, de considérer les mélanges naturels dans leur ensemble. Un intérêt particulier s'attache à la comparaison, au même point de vue, des mélanges souterrains et de l'air atmosphérique.

On sait que l'atmosphère externe de la Terre se raréfie à mesure qu'on s'élève. La distribution de chaque gaz en hauteur obéit, théoriquement, à une loi exponentielle, laquelle, avec des coefficients différents, est de même forme pour tous. Conformément à cette loi, la teneur de l'air en gaz légers croît avec l'altitude, tandis que les gaz lourds se concentrent dans les basses régions. D'un autre côté, ainsi que la Mécanique permet de le démontrer, toutes les molécules qui, dans les couches extérieures de notre atmosphère, sont animées d'une vitesse d'au moins $11^{\text{km}},2$ par seconde et se dirigent vers l'espace, doivent échapper à l'attraction terrestre. Or les gaz les plus légers étant ceux dont la vitesse moyenne des molécules est la plus élevée et dont la concentration dans ces régions est en même temps la plus forte, on voit que les molécules susceptibles de quitter l'atmosphère sont plus nombreuses pour ces gaz que pour les gaz plus lourds. Il se produit donc ainsi une distillation continue et fractionnée de gaz des basses régions vers les hautes régions, et de celles-ci vers les espaces célestes. On comprend qu'en vertu de ce mécanisme la teneur de l'air en gaz lourds doit croître avec le temps ⁽¹⁾. Si cette manière de voir est exacte, le rapport xénon-argon, par exemple, doit être plus grand dans l'air actuel qu'il ne l'était dans l'air initial ⁽²⁾.

(1) On peut ajouter que l'atmosphère ultime de la Terre, nécessairement très raréfiée, devra être constituée surtout par le gaz le plus lourd, qui est le xénon (nous faisons abstraction ici de l'émanation du radium ou niton, gaz qui est plus dense encore que le xénon).

(2) Notre attention a été appelée sur les relations de composition entre l'air initial et l'air actuel, à la suite de quelques remarques que nous a aimablement faites M. Georges Urbain.

Or, d'après notre hypothèse astrophysique, l'azote brut des mélanges gazeux souterrains n'est autre que celui de l'air initial; il semble donc que les rapports dans l'air actuel devraient être supérieurs à ceux de cet azote brut. Il n'en est rien, du moins en général; et l'on observe, au contraire, que les valeurs moyennes des rapports dans les gaz souterrains surpassent les valeurs des mêmes rapports dans l'air.

Nous estimons qu'on ne saurait voir là une infirmation de notre hypothèse. La déduction qui précède suppose, en effet, que la composition de l'azote brut initial n'a pu s'altérer d'aucune manière au cours de l'évolution de la Planète. Et cela est manifestement invraisemblable, étant données les causes physiques multiples de variabilité auxquelles est perpétuellement soumise la composition des mélanges gazeux naturels. D'ailleurs, si l'azote brut initial s'était conservé absolument intact, chacun des rapports devrait avoir la même valeur dans tous les mélanges gazeux souterrains; et nous avons, au contraire, signalé des écarts relativement notables et fait observer que ces écarts devaient nécessairement se rencontrer.

Quant au fait que le rapport xénon-argon dans les mélanges souterrains se rencontre généralement plus grand que dans l'air actuel, alors que, d'après le raisonnement ci-dessus, il devrait y être plus petit, diverses considérations seraient susceptibles d'en rendre compte. Par exemple, on pourrait faire intervenir la respiration de la Terre, phénomène au cours duquel les gaz les plus légers diffusent de l'écorce dans l'atmosphère plus rapidement que les autres; il y a donc, de ce fait, accroissement du rapport xénon-argon dans les gaz souterrains. On pourrait encore invoquer les phénomènes de dissolution, qui opéreraient un fractionnement plus ou moins avancé de l'azote brut, avec augmentation du rapport xénon-argon dans la partie dissoute, laquelle pourrait ensuite se trouver libérée.

En réalité, le problème est vraisemblablement très complexe. D'importantes données, qui nous font encore défaut, seraient indispensables pour une discussion fructueuse. Il conviendra, notamment, d'étudier l'azote brut des mélanges gazeux dissous dans les eaux (eaux superficielles, eaux de la mer, eaux thermales) et dans les pétroles, ainsi que celui qui est occlus dans les diverses variétés de roches (roches primitives, roches sédimentaires, charbons, etc.).

Nous ne saurions clore ce Mémoire sans faire observer toute la variété des problèmes qu'on est conduit à envisager quand on étudie la dissémination des gaz rares dans la nature. La raison en est dans la situation toute privilégiée qu'occupent l'argon et ses congénères vis-à-vis des autres éléments. Leur complète inertie, qui les place, pour ainsi dire, en marge de la Chimie, leur permet de résister, en restant sains et saufs, à tous les cataclysmes de l'Astronomie et de la Géologie. Grâce, en outre, à la propriété dont ils jouissent d'être difficilement liquéfiables, ils ont accès dans tous les fluides et dans toutes les atmosphères, où les cinq membres de la famille voyagent librement et toujours de compagnie. Un autre gaz, sinon absolument, du moins relativement, inerte, l'azote, les accompagne partout; il est leur diluant constant. C'est un rôle bien suggestif que celui de l'hélium dans les processus de l'Évolution de la Matière, et quelle destinée exceptionnelle que celle de ces divers éléments dans les phénomènes de la Physique du Globe et de l'Évolution des Mondes!

Nombreuses et importantes sont les lacunes expérimentales qui apparaissent de tous côtés quand on médite ces vastes questions. A les combler nous convions tous ceux qu'intéresse l'Histoire de la Terre.

SYNTHÈSE DES MATIÈRES HUMIQUES PAR ACTION DES ACIDES AMINÉS SUR LES SUCRES RÉDUCTEURS ;

PAR M. L.-C. MAILLARD.

CHAPITRE I.

ACTION DU GLYCOCOLLE SUR LE D. GLUCOSE.

But de la recherche. — Mes études relatives à l'action de la glycérine sur les acides aminés ⁽¹⁾ m'ont conduit à penser que la glycérine agit sur ces acides en tant qu'alcool, et que l'enchaînement peptidique des aminoacides, constatation finale de l'expérience, doit reposer sur la formation préalable d'un glycéride instable, c'est-à-dire sur l'éthérification du carboxyle des aminoacides par les fonctions alcooliques de la glycérine.

Si cette manière de voir est exacte, c'est-à-dire si ma méthode de synthèse des polypeptides repose bien sur l'extension au triol glycérine de la réaction découverte autrefois par Th. Curtius ⁽²⁾ sur les alcools simples méthylique et éthylique, cette réaction doit pouvoir se généraliser complètement et s'étendre à toute une série d'alcools, simples ou complexes.

L'importance des notions biologiques qui découlent de ma méthode de synthèse des polypeptides m'a déterminé à étudier tout d'abord un alcool complexe qui par-

⁽¹⁾ L.-C. MAILLARD, *Synthèse de polypeptides par action de la glycérine sur le glycolle : étude dynamique* (Annales de Chimie, 9^e série, t. II, septembre 1914, p. 210-268).

⁽²⁾ Th. CURTIUS, *Ueber das Glycoll.* Vorläufige Mittheilung (Ber. d. d. chem. Ges., t. XVI, 1883, p. 753).

tage avec la glycérine le privilège d'une diffusion universelle dans le monde des êtres vivants, je veux dire le *d.glucose*.

Ici le problème se complique de cette circonstance que le glucose ne possède pas seulement des fonctions alcooliques, mais aussi une fonction aldéhyde susceptible de masquer le rôle des précédentes, car son intervention est, on le sait, prédominante dans les réactions les plus connues du glucose, depuis les réactions réductrices jusqu'à la formation des osazones et d'autres dérivés spécifiques. Il était donc nécessaire d'examiner :

1° Si la fonction aldéhyde du *d.glucose* détermine des réactions spéciales de ce corps avec les acides aminés ;

2° Si, malgré l'intervention probable de la fonction aldéhyde, il est possible de mettre en évidence une réaction propre des fonctions alcooliques, parallèle ou non à celle des fonctions alcooliques de la glycérine.

Tel est le but des recherches qui vont être décrites ; elles ont été instituées en employant successivement le glucose en excès, puis en déficit moléculaire vis-à-vis du glyocolle.

I. — ACTION DU GLYCOLLE SUR LE D.GLUCOSE EN EXCÈS.

Réaction du glyocolle sur le d.glucose à 100°, en milieu aqueux. — Pour réaliser un mélange équimoléculaire il faudrait prendre, pour 1 partie de glyocolle, 2,4 parties de glucose. En prenant 4 parties de glucose, on aura un large excès de ce dernier corps et la certitude que le glyocolle en totalité trouvera en face de lui le groupement aldéhydique en quantité suffisante pour que la réaction éventuelle puisse mettre en jeu exclusivement le groupe aldéhydique.

Voici le phénomène initial que j'ai constaté ⁽¹⁾ et que

(1) L.-C. MAILLARD, *Action des acides aminés sur les sucres : formation des mélanoidines par voie méthodique* (C. R. Acad. Sc., t. CLIV, 1912, p. 66).

chacun peut reproduire aisément. Dans un tube on place 1^g de glyocolle pur, 4^g de glucose pur (anhydre, cristallisé dans l'alcool) et 3^{cm³} - 4^{cm³} d'eau; cette quantité de liquide est suffisante pour dissoudre les corps pulvérisés, lorsqu'on place le tube au bain-marie. Mais à peine la dissolution est-elle effectuée, qu'on voit bientôt le mélange prendre une légère teinte jaunâtre, nettement perceptible en général après une dizaine de minutes de séjour sur le bain-marie. La coloration s'accroît de minute en minute avec une vitesse croissante, et le mélange devient brun foncé, en même temps qu'il prend une consistance un peu plus épaisse. On voit alors se dégager de fines bulles gazeuses qui forment mousse et vacuolisent la masse; si bien que si, en s'abstenant d'ajouter de l'eau, on laisse ce mélange se dessécher, on obtient finalement une masse spongieuse, volumineuse, formée de lamelles sèches et brillantes, d'un brun noir. Si l'on prend soin de remettre un peu d'eau avant la dessiccation totale, le dégagement gazeux se poursuit pendant longtemps, et il reste finalement un produit brun noir, amorphe, en grande partie insoluble dans l'eau, et sur la nature duquel on reviendra plus loin.

Réaction du glyocolle sur le d. glucose vers 150°, en milieu aqueux. — On vient de voir que la réaction se poursuit rapidement déjà dans un vase placé sur le bain-marie, où la température ne dépasse jamais et n'atteint que rarement 100°.

Lorsqu'on veut opérer comme dans le cas de la glycérine, c'est-à-dire placer le mélange dans une étuve dont la température sera élevée progressivement jusqu'à 170°-175°, on ne parvient pas à conduire la réaction jusqu'à cette température. À peine l'étuve a-t-elle atteint 130°, 140°, 150° au plus, qu'on voit la réaction devenir violente, s'emballer; le dégagement gazeux devient si abondant et si rapide que toute la masse se boursoufle

en un volumineux champignon qui fait éruption hors des vases à réaction, et qu'il est impossible de contenir.

Réaction du glycolle sur le d. glucose à 40°. — Violente vers 140°-150°, la réaction est encore rapide vers 80°-100°. La vitesse de réaction diminue fortement quand la température baisse, mais il était intéressant de rechercher jusqu'à quel degré il faut descendre cette température pour que la vitesse devienne infiniment faible et la réaction pratiquement nulle.

Il est très aisé d'observer la réaction, dans ses premiers stades au moins, à l'aide d'une étuve réglée à 40°. Par exemple, en dissolvant, dans 3^{cm} d'eau, 0^g,5 de glycolle, puis ajoutant 2^g de glucose pulvérisé, et agitant de temps à autre pour dissoudre le sucre, on n'observe encore aucune coloration après 20 heures de séjour à 40°; mais vers la 27^e heure on constate déjà une légère teinte jaunâtre. Voici les observations successives que l'on peut faire :

A 40°, après :

20 heures.....	Rien.
27 » 	Jaune naissant.
44 » 	Orangé foncé.
68 » 	Brun clair, nombreuses petites bulles.
87 » 	Brun foncé, nombreuses bulles.
110 » 	Brun foncé, abondante vacuolisation.

La réaction s'arrête d'elle-même par la dessiccation du mélange placé dans l'étuve; elle reprend si l'on ajoute de nouveau un peu d'eau, puis s'arrête, etc. On peut de la sorte éliminer tout le gaz libérable, et même arriver jusqu'à l'obtention des masses brunes insolubles, mais il faut pour cela des semaines.

La réaction se poursuit donc à 40° exactement comme aux températures plus élevées, à la vitesse près.

Réaction du glyocolle sur le d. glucose à 34°. — Enfin j'ai reproduit la réaction dans une étuve réglée à 34°. Dans 3^{cm}³ d'eau on dissout 0^g,5 de glyocolle, puis on ajoute 2^g de glucose pulvérisé, et l'on agite de temps en temps pour la dissolution du sucre. Voici les premières constatations :

A 34°, après :

20 heures.....	Rien.
27 »	Rien.
35 »	Rien.
44 »	Jaune pâle.
68 »	Jaune orangé.
87 »	Teinte madère.
110 »	Brun clair.
165 »	Brun accentué.
204 »	Brun foncé, bulles assez nombreuses.

La réaction n'a donc lieu à 34° qu'avec une extrême lenteur. Mais elle se produit néanmoins automatiquement et régulièrement, et c'est là une notion que nous retrouverons lorsque nous aurons à envisager des phénomènes naturels dans lesquels l'influence du temps a tout loisir de s'exercer.

Nature du dégagement gazeux : anhydride carbonique. — Pour reconnaître la nature du gaz dégagé, que l'on soupçonne être du gaz carbonique, le tube large où se passe la réaction est muni d'un bouchon de caoutchouc portant deux tubes, dont l'un plonge jusque vers le fond et l'autre part de la région supérieure. Le tube plongeant amène de l'air qui a d'abord circulé dans un laveur Villiers à potasse, puis sur des fragments de potasse. Le tube abducteur conduit le gaz dans un laveur de Cloesz garni d'eau de baryte, et le tout est relié à une trompe qui produit un lent courant d'air.

Le vase à réaction est entouré d'un bain d'eau que l'on

porte jusque vers l'ébullition : le mélange de sucre et d'acide aminé commence à se colorer. Lorsqu'il est devenu brun, on voit l'eau de baryte commencer à se troubler, puis se remplir d'un abondant précipité de carbonate, en même temps que le mélange de réaction prend l'aspect mousseux habituel.

Origine du gaz carbonique. — Sous la forme qui vient d'être indiquée, l'expérience montre un mélange aqueux de sucre et d'acide aminé, qui paraît recevoir l'air atmosphérique et rejeter de l'anhydride carbonique. Mais il ne faut pas se hâter d'attribuer à l'air l'origine de l'oxygène contenu dans l'anhydride carbonique. Trois hypothèses peuvent être faites sur l'origine de CO^2 :

1° Le dégagement de CO^2 serait simplement dû à la rupture du groupement carboxyle contenu dans l'acide aminé, phénomène fréquent comme on le sait ;

2° Le gaz CO^2 emprunterait son carbone à des chaînons du glucose ou du glycocolle, autres que le carboxyle, et son oxygène aux fonctions oxygénées du sucre ;

3° Le gaz CO^2 emprunterait son carbone à des chaînons du glucose ou du glycocolle, autres que le carboxyle, et son oxygène à l'air atmosphérique.

Le choix entre ces trois hypothèses a été décidé par les expériences suivantes.

Essais de dosage de CO^2 dégagé dans un courant d'oxygène. — Le petit vase à réaction reçoit les substances réagissantes en quantité exactement connue, c'est-à-dire 1^g,0020 de glycocolle pur et 4^g,0348 de glucose (anhydre, cristallisé dans l'alcool), avec 5^{cm}³ d'eau. Ce vase à réaction (tube cylindrique à fond plat de 30^{mm} de diamètre et 10^{cm} de hauteur), muni de son bouchon de caoutchouc à deux tubes, est placé dans un vase de Bohême de 750^{cm}³ rempli d'une solution de chlorure de calcium qui permettra

d'élever commodément la température sans être gêné par l'émission de vapeur. Un courant d'oxygène venant d'un gazomètre traverse un laveur Villiers à potasse, puis un laveur à acide sulfurique, enfin un grand tube en U garni de potasse en fragments, et arrive dans le vase-laboratoire. A la sortie le gaz passe dans un grand tube en U à ponce sulfurique, puis dans un tube en U à ponce sulfurique du modèle employé dans les combustions et qu'on pèse pour contrôle, enfin dans un tube à potasse de Liebig et dans un petit tube en U garni de potasse et de ponce sulfurique. L'augmentation de poids de ces deux derniers tubes donne le poids de CO_2 , comme dans les combustions.

Le vase-laboratoire est maintenu vers 120° - 135° pendant 8 heures, mais la réaction est arrêtée au moins depuis la sixième heure, par dessiccation complète, aucun dispositif n'ayant été installé pour le renouvellement de l'eau. Le petit tube protecteur à ponce sulfurique n'ayant augmenté que de $0^{\text{e}},0018$, on peut considérer que l'arrêt d'eau a bien fonctionné; la quantité de CO_2 recueillie est $0,2455 + 0,0367 = 0^{\text{e}},2822$. Or on calcule que la quantité de glyccolle mise en réaction, $1^{\text{e}},0020$, renfermait $0^{\text{e}},5878$ de CO_2 préformé sous forme carboxyle : la quantité de CO_2 recueillie dans les absorbeurs n'atteint donc pas tout à fait la moitié de ce qu'aurait pu fournir la scission pure et simple du carboxyle appartenant au glyccolle.

Des expériences du même genre ont été renouvelées plusieurs fois, avec diverses modifications, et notamment avec l'adjonction d'un dispositif qui permet, sans ouvrir l'appareil, d'introduire à volonté, dans le vase-laboratoire, une petite quantité d'eau destinée à remplacer celle qui s'évapore et qu'entraîne le courant gazeux. La réaction peut ainsi être prolongée aussi longtemps qu'on le désire; mais jamais je ne suis arrivé, après la durée de chauffe que comporte une journée de travail (une dizaine d'heures en pleine marche), à recueillir une quantité d'anhydride

carbonique égale à celle que pouvait fournir, par simple scission du carboxyle, la quantité de glycocolle mise en œuvre.

Rien dans ces recherches ne permettait donc d'admettre que CO^2 provînt d'un autre atome de carbone que celui du carboxyle, et l'on doit reconnaître que ce type d'expériences ne permet pas d'élucider l'origine de l'anhydride carbonique, au moins lorsqu'on ne les prolonge que pendant une seule journée, pour éviter d'abandonner trop longtemps les tubes absorbeurs aux causes accidentelles de variation qui pourraient les influencer.

Dégagement de CO^2 en atmosphère limitée d'oxygène. — Je me suis donc trouvé conduit à disposer autrement l'expérience pour rechercher si l'oxygène gazeux intervient ou non dans le dégagement d'anhydride carbonique et dans la production des matières noirâtres.

On choisit une cloche cylindrique (25^{mm} de diamètre et 25^{cm} de hauteur) terminée en calotte sphérique, que l'on remplit en grande partie de mercure, en ménageant l'espace nécessaire pour y verser le mélange sirupeux de glycocolle, de sucre et d'eau, que l'on vient de préparer d'autre part. En versant encore quelques gouttes de mercure, on détermine l'affleurement du mélange sirupeux, de telle sorte qu'en obturant la cloche par une plaque de verre ou simplement par la paume de la main, on peut la retourner sur la cuve à mercure en évitant l'introduction de toute bulle d'air. On y fait alors passer une certaine quantité d'oxygène pur, dont on vient de mesurer exactement le volume (humide), en notant la température et la pression barométrique.

La cloche ainsi chargée est transportée sur une cuve profonde constituée simplement par une cloche plus large (37^{mm} de diamètre et 20^{cm} de hauteur) retournée et remplie de mercure. Le tout est enfin immergé dans

une marmite pleine d'eau et placée sur un réchaud à gaz qui permet de porter l'eau à l'ébullition. On voit bientôt le mélange sirupeux brunir, en même temps que le volume gazeux contenu dans la cloche augmente peu à peu : le gaz emprisonné finirait par s'échapper en débordant la cloche, si l'on n'arrêtait à temps le chauffage du bain. On laisse refroidir, on transporte la cloche sur la grande cuve à mercure, on décante le gaz à l'aide d'une pipette Salet pour éviter que la présence du mélange organique puisse introduire des causes d'erreurs lors du traitement par la potasse, puis on procède à l'analyse des gaz en les traitant successivement par la potasse et par le pyrogallol.

Expérience I. — Le mélange sirupeux introduit dans la cloche contient environ 0^g,5 de glycocolle, 2^g,0 de glucose et 1^{cm}³,5 d'eau. On y fait passer 15^{cm}³,6 d'oxygène mesuré humide à 14° et 761^{mm},7 (17°), soit 14^{cm}³,6 d'oxygène calculé sec à 0° et 760^{mm}. Après 6 heures de séjour à 100°, le mélange étant devenu épais et noirâtre, on trouve dans la cloche 38^{cm}³,7 de gaz humide, mesuré à 16° et 752^{mm},9 (17°), c'est-à-dire 35^{cm}³,5 de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm}. Après absorption par la potasse, il reste 13^{cm}³,7 de gaz mesuré humide à 16° et 752^{mm},9 (17°), soit 12^{cm}³,6 de gaz calculé sec à 0° et 760^{mm}. Ce gaz est tout entier de l'oxygène, car il est intégralement absorbé par le pyrogallol en présence de potasse, sauf une très fine bulle qui doit être considérée, comme d'ordinaire, comme un peu d'oxyde de carbone formé aux dépens du pyrogallol. Le bilan de l'expérience est donc le suivant :

	cm ³
O ² introduit.....	14,6
O ² retrouvé.....	12,6
O ² disparu.....	2,0
CO ² produit.....	22,9

Expérience II. — Le mélange introduit dans la cloche contient environ 0^g,5 de glycocolle, 2^g,0 de glucose, et 1^{cm}³,5 d'eau. On y fait passer 12^{cm}³,9 d'oxygène mesuré humide à 15° et 763^{mm},8 (16°), soit 12^{cm}³,05 d'oxygène calculé sec à 0° et 760^{mm}. Après 4 heures de séjour à 100°, le mélange étant devenu brun noirâtre et assez épais, on trouve dans la cloche 21^{cm}³,9 de gaz mesuré humide à 16° et

768^{mm},3 (17°), soit 20^{cm}³,5 de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm}. Après absorption par la potasse, il reste 11^{cm}³,15 de gaz mesuré humide à 16° et 768^{mm},3 (17°), soit 10^{cm}³,45 de gaz calculé sec à 0° et 760^{mm}. Ce gaz est tout entier de l'oxygène, car il est intégralement absorbé par le pyrogallol en présence de potasse, sauf une fine bulle qui doit être un peu de CO formé aux dépens du pyrogallol. Voici le bilan de l'expérience :

	^{cm} ³
O ² introduit.....	12,05
O ² retrouvé.....	10,45
O ² disparu.....	1,6
CO ² produit.....	10,05

On constate dans ces expériences la disparition d'une petite quantité d'oxygène (2^{cm}³,0 et 1^{cm}³,6), qui n'est pas tout à fait négligeable et ne résulte pas d'un accident de manipulation. Peut-être une partie de cet oxygène reste-t-elle en dissolution dans la masse sirupeuse, qui a eu tout loisir de s'en saturer. Peut-être aussi l'oxygène intervient-il, mais d'une manière tout accessoire, dans quelque réaction secondaire qui viendrait accompagner les phénomènes principaux du dégagement de CO² et de la formation des matières noirâtres. Une chose est certaine : il ne saurait être question de chercher dans l'oxygène gazeux la source de l'oxygène contenu dans le gaz carbonique, dont la production abondante est tout à fait hors de proportion avec la minime quantité d'oxygène disparue.

Ces conclusions sont entièrement corroborées par la réaction du glyocolle sur le glucose en présence d'une atmosphère d'azote.

Dégagement de CO² en atmosphère limitée d'azote. — L'expérience est montée exactement comme dans le cas de l'oxygène, et avec les mêmes appareils. L'azote était produit par la décomposition à chaud d'un mélange équimoléculaire de nitrite de sodium et de chlorure d'ammonium en solution aqueuse, traversait des laveurs à potasse,

et s'emmagasinait dans un gazomètre. En vue de sa purification, il était ensuite conduit à travers deux laveurs garnis de pyrogallol en solution potassique, puis dans un laveur à acide sulfurique, ensuite dans un long tube garni de cuivre réduit (toile de cuivre) chauffé au rouge, enfin dans un grand tube en U rempli de potasse en fragments, et recueilli sur le mercure dans des flacons dont les parois internes étaient humectées d'eau bouillie.

Expérience I. — La cloche où aura lieu la réaction est d'abord retournée l'ouverture en haut, remplie de mercure, et chauffée à 100° pendant 2 heures sous une légère couche d'eau pour chasser autant que possible les bulles d'air qui adhèreraient aux parois. On prépare un mélange de $0^{\text{cm}},5$ de glycolle, $2^{\text{cm}},0$ de glucose, $1^{\text{cm}},5$ d'eau fraîchement bouillie, et après dissolution on place dans le vide pendant 2 heures pour éliminer le plus possible l'air dissous. On verse le sirop dans la cloche à mercure, où l'on a réservé l'espace nécessaire, et l'on retourne aussitôt la cloche sur la cuve à mercure. On y fait passer $12^{\text{cm}},5$ d'azote pur mesuré humide à $15^{\circ},5$ et $756^{\text{mm}},1$ (17°), soit $11^{\text{cm}},55$ d'azote supposé sec à 0° et 760^{mm} . On maintient la cloche ainsi chargée sur la cuve à mercure, en dépression, pendant 24 heures, pour permettre à l'oxygène qui serait encore dissous dans le liquide sirupeux, de diffuser dans l'atmosphère de la cloche : le liquide de réaction ne renfermera plus que des traces insignifiantes d'oxygène.

Après 3 heures environ de chauffage à 100° , le mélange a bruni aussi fortement qu'en présence de l'oxygène. On retire de la cloche $25^{\text{cm}},05$ de gaz mesuré humide à $14^{\circ},5$ et $755^{\text{mm}},6$ (15°), soit $23^{\text{cm}},25$ de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm} . Après absorption par la potasse, il reste $12^{\text{cm}},45$ de gaz mesuré humide à $14^{\circ},5$ et $757^{\text{mm}},6$ (15°), soit $11^{\text{cm}},55$ de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm} . Ce gaz résiduel est bien de l'azote pur, car en introduisant une solution de pyrogallol, puis de la potasse, le pyrogallol prend à peine une très légère teinte jaunâtre insignifiante. Voici donc le bilan de l'expérience :

	cm^3
N ² introduit	11,55
N ² retrouvé	11,55
N ² disparu	0,0
CO ² produit	11,7

Expérience II. — L'expérience est disposée exactement comme la

précédente, avec les mêmes précautions pour éliminer autant que possible l'air dont la présence pourrait venir compliquer les phénomènes. La cloche a été garnie par un mélange de 0^g,5 de glyco-colle avec 2^g,0 de glucose et 1^{cm}³,5 d'eau. On y fait passer 11^{cm}³,9 d'azote pur mesuré humide à 15^o,5 et 761^{mm},4 (17^o), soit 11^{cm}³,05 d'azote supposé sec à 0^o et 760^{mm}.

Le chauffage dure 5 heures environ : le mélange a bruni aussi fortement qu'en présence de l'oxygène. Après refroidissement, on retrouve dans la cloche 32^{cm}³,55 de gaz mesuré humide à 15^o et 754^{mm},3 (16^o), soit 30^{cm}³,0 de gaz supposé sec à 0^o et 760^{mm}. Après absorption par la potasse, il reste 11^{cm}³,9 de gaz mesuré humide à 15^o et 754^{mm},3 (16^o), soit 11^{cm}³,0 de gaz supposé sec à 0^o et 760^{mm}. Ce gaz résiduel est de l'azote pur, ainsi qu'on s'en assure en introduisant une solution de pyrogallol, puis de la potasse. Voici donc le bilan de l'expérience :

	cm ³
N ² introduit.....	11,05
N ² retrouvé.....	11,0
N ² disparu.....	0,05
CO ² produit.....	19,0

On voit que, dans cette expérience comme dans la précédente, la concordance analytique est excellente, du moins si l'on accepte, comme limite des erreurs expérimentales, le demi-dixième de centimètre cube, ce qui paraît raisonnable.

Les expériences en atmosphère d'azote viennent donc se joindre aux expériences en atmosphère d'oxygène, pour prouver que l'oxygène n'intervient nullement, ni dans le dégagement d'anhydride carbonique, ni dans la formation des matières brunes, car le produit présente exactement le même aspect final, quel que soit le gaz en présence duquel on ait opéré.

Enfin, pour apporter une base plus solide encore à ces conclusions, je décrirai encore des essais du même genre exécutés dans une atmosphère d'hydrogène pur.

Dégagement de CO² en atmosphère limitée d'hydrogène. — L'expérience est montée exactement comme dans le cas

de l'oxygène ou de l'azote, avec les mêmes appareils. L'hydrogène était produit par la réaction de l'acide sulfurique pur (commercial) étendu sur le zinc pur (commercial) en présence d'une trace de sulfate de cuivre; le gaz traversait un laveur à potasse et s'emmagasinait dans un gazomètre. L'hydrogène traversait ensuite un laveur à acide sulfurique, un long tube garni de cuivre réduit (toile de cuivre) chauffé au rouge, enfin un grand tube en U garni de potasse en fragments, et arrivait sur la cuve à mercure. Lorsque l'appareil était parfaitement purgé d'air par un dégagement de plusieurs heures, l'hydrogène pur était recueilli sur le mercure dans des flacons dont les parois internes étaient humectées d'eau bouillie.

Expérience I. — L'expérience est disposée comme dans le cas de l'azote, avec les mêmes précautions pour éviter autant que possible l'intervention de l'air. La cloche est garnie par un mélange de 0^g,5 de glycocolle avec 2^g,0 de glucose et 1^{cm}³,5 d'eau. On y fait passer 10^{cm}³,3 d'hydrogène pur mesuré humide à 15° et 750^{mm},5 (15°), soit 9^{cm}³,45 d'hydrogène supposé sec à 0° et 760^{mm}.

Le chauffage dure 4 heures environ, et le mélange de sucre et d'acide aminé brunit exactement comme dans le cas de l'oxygène ou de l'azote. Après refroidissement, on retrouve dans la cloche 26^{cm}³,45 de gaz humide à 13° et 758^{mm},5 (13°), soit 24^{cm}³,8 de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm}. Après absorption par la potasse, il reste 10^{cm}³,15 de gaz mesuré humide à 13° et 758^{mm},5 (13°), soit 9^{cm}³,5 de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm}. Ce gaz est de l'hydrogène exempt d'oxygène, ainsi qu'on s'en assure en introduisant un peu de pyrogallol en solution, puis de la potasse. Voici donc le bilan de l'expérience :

	cm ³
H ² introduit	9,45
H ² retrouvé.....	9,5
H ² disparu.....	— 0,05
CO ² produit	15,3

Expérience II. — L'expérience est disposée et conduite comme la précédente. La cloche est garnie par un mélange de 0^g,5 de glycocolle avec 2^g,0 de glucose et 1^{cm}³,5 d'eau. On y fait passer 9^{cm}³,2 d'hydrogène pur mesuré humide à 13° et 758^{mm},9 (15°), soit 8^{cm}³,6 d'hydrogène supposé sec à 0° et 760^{mm}.

Le chauffage dure 4 heures environ, et le mélange brunit exactement comme en présence de l'oxygène ou de l'azote. Après refroidissement, on retrouve dans la cloche $27^{\text{cm}^3},75$ de gaz mesuré humide à 15° et $764^{\text{mm}},6$ ($14^\circ,5$), soit $26^{\text{cm}^3},15$ de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm} . Après absorption par la potasse, il reste $9^{\text{cm}^3},2$ de gaz mesuré humide à 15° et $764^{\text{mm}},6$ ($14^\circ,5$), soit $8^{\text{cm}^3},65$ de gaz supposé sec à 0° et 760^{mm} . En introduisant un peu de solution de pyrogallol, puis de la potasse, on n'observe pas de coloration : le résidu gazeux est donc exempt d'oxygène. On aurait le bilan suivant :

H^2 introduit	$8,6^{\text{cm}^3}$
H^2 retrouvé.....	$8,65$
H^2 disparu.....	$- 0,05$
CO^2 produit.....	$17,5$

Dans cette expérience comme dans la précédente, le volume gazeux non absorbable par KOH paraît avoir augmenté de $0^{\text{cm}^3},05$, quantité infime, de l'ordre des erreurs expérimentales, et qui n'a peut-être aucune signification. Cependant le fait que ce très minime écart a été constaté dans le même sens pour les deux expériences en atmosphère d'hydrogène, m'a engagé à recourir à l'analyse eudiométrique du gaz résiduel.

Le résidu gazeux occupant $9^{\text{cm}^3},2$ (chiffre non corrigé) a été additionné de $5^{\text{cm}^3},8$ d'oxygène pur; après explosion, il restait $1^{\text{cm}^3},65$ de gaz ne troublant pas l'eau de baryte, ne contenant donc pas de CO^2 et indiquant l'absence de gaz carbonés dans le résidu étudié. La diminution de volume par l'explosion était

$$9^{\text{cm}^3},2 + 5^{\text{cm}^3},8 - 1^{\text{cm}^3},65 = 13^{\text{cm}^3},35,$$

un tiers de ce volume, soit $4^{\text{cm}^3},45$ représentant l'oxygène consommé et les deux autres tiers, $8^{\text{cm}^3},90$, représentant l'hydrogène. Il se pourrait donc que le résidu gazeux du chauffage dans la cloche eût contenu, outre l'hydrogène, $9^{\text{cm}^3},2 - 8^{\text{cm}^3},9 = 0^{\text{cm}^3},3$ de gaz étranger. Ce gaz étranger, n'étant pas un gaz carboné (puisqu'il ne fournit pas de CO^2) serait-il un peu d'azote ? Je m'abstiendrai de toute affirmation, ne pouvant me fier à une seule expérience que je n'ai pas cru devoir répéter, pour ne pas me laisser entraîner trop loin du sujet principal de mes recherches.

S'il faut ajouter foi à cette unique analyse eudiométrique, on aurait donc en réalité le bilan que voici :

	cm ³
H ² introduit.....	8,6
H ² retrouvé.....	8,35
H ² disparu.....	0,25
CO ² produit ..	17,5
Gaz étranger produit.....	0,3

Quelle que soit la signification réelle du petit écart analytique 0^{cm}³,3, on voit qu'elle ne saurait influencer en rien sur l'interprétation des phénomènes principaux.

Ces expériences en atmosphère d'hydrogène, où l'on voit le mélange aqueux de sucre et d'acide aminé brunir fortement, et le gaz carbonique se dégager comme en présence de l'oxygène ou de l'azote, prouvent à nouveau que l'oxygène gazeux n'intervient dans aucun de ces deux phénomènes. On en trouverait, s'il le fallait, encore une preuve dans le dégagement de CO² et la formation des produits bruns en l'absence de toute atmosphère.

Dégagement de CO² en l'absence de toute atmosphère.

Ici encore l'expérience est exécutée avec le même appareil qui a servi pour l'étude de la réaction en atmosphère d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène. La cloche est garnie par le mélange sirupeux obtenu avec 0^g,5 de glycocolle, 2^g,0 de glucose et 1^{cm}³,5 d'eau. On constate qu'il n'existe aucune bulle gazeuse à la convexité de la cloche.

En chauffant alors à la manière ordinaire, on voit se dégager de fines bulles gazeuses qui se rassemblent à la partie supérieure de la cloche, en même temps que le liquide brunit comme dans les essais précédents. Après 5 heures de chauffe, et refroidissement, on recueille 16^{cm}³,8 de gaz (mesuré humide à 15° et 756^{mm}.9) dont l'absorption par la potasse est intégrale, et qui est donc de l'anhydride carbonique pur.

Cette expérience a été répétée plusieurs fois : inutile d'y insister.

II. — BILAN ÉLÉMENTAIRE DE LA RÉACTION DU GLYCOCOLLE
SUR LE GLUCOSE.

Disposition de l'expérience. — Toutes les expériences qui viennent d'être décrites concordent pour montrer que l'anhydride carbonique qui se dégage n'emprunte pas son oxygène à l'atmosphère; il reste à rechercher si cet oxygène provient des fonctions du glucose, ou du carboxyle du glyocolle. Il m'a semblé que cette question serait éclairée, en même temps que les phénomènes corrélatifs, par une étude quantitative des destinées de chacun des éléments chimiques inclus dans le mélange.

Le mélange employé pour l'expérience comprenait 0^g,4993 de glyocolle pur et 2^g,0044 de glucose pur (anhydre, cristallisé dans l'alcool), ce qui, au point de vue de chacun des éléments C, H, O, N, contenus dans les substances solides mises en œuvre, donne les totaux suivants :

	Dans le glyocolle.	Dans le glucose.	Total.
Carbone.....	0,1598	0,8018	0,9616
Hydrogène.....	0,0333	0,1337	0,1670
Oxygène.....	0,2130	1,0689	1,2819
Azote.....	0,0932	»	0,0932

Telle est la composition élémentaire du mélange qui est introduit, avec 3^{cm} d'eau, dans un petit vase cylindrique entouré d'un bain de chlorure de calcium. Le bouchon de caoutchouc du vase cylindrique porte trois tubulures : la première, plongeant jusque vers le fond, amène un courant d'oxygène pur; la seconde, partant de la région supérieure, sert de dégagement. Quant à la troisième tubulure, centrale, elle est surmontée d'un caoutchouc avec pince à vis qui la réunit à une boule pleine d'eau sur laquelle une dérivation avec un jeu de pinces permet

de faire porter à volonté la pression du courant d'oxygène. On peut ainsi, à tout moment, faire tomber dans le mélange en réaction autant de gouttes d'eau que l'on veut, pour empêcher la dessiccation de venir arrêter la réaction, et cela sans ouvrir l'appareil.

A la sortie du vase-laboratoire, les gaz débouchent d'abord tout près de la surface d'une couche d'acide sulfurique disposée dans un flacon conique à large base, couche d'acide qui absorbe une partie de la vapeur d'eau; puis ils traversent un grand tube en U garni de ponce sulfurique en gros fragments : ces pièces de l'appareil ne sont pas pesées. Les gaz passent alors dans un tube en U à ponce sulfurique, du modèle usité dans les combustions, et qu'on pèse pour contrôle, puis dans un tube à potasse de Liebig, enfin dans un petit tube en U garni de potasse en fragments et de ponce sulfurique, comme pour une combustion.

Le vase-laboratoire est maintenu pendant 7 heures vers 112° (entre 108° et 115°) dans un lent courant d'oxygène; on enlève alors le bain de chlorure de calcium, sans toucher à l'appareil, et l'on continue le balayage par courant d'oxygène pendant le refroidissement, durant 2 heures et demie environ. On constate alors que le petit tube à ponce sulfurique n'a augmenté que de $0^{\text{g}},0013$, ce qui permet de considérer l'arrêt d'eau comme ayant bien fonctionné. Le tube de Liebig a augmenté de $0^{\text{g}},0904$, et le dernier tube en U de $0^{\text{g}},0144$, ce qui donne $0^{\text{g}},1048$ de CO^2 .

D'autre part le vase-laboratoire, après refroidissement complet, a été placé dans le vide sur H^2SO^4 à la température du laboratoire, qui était inférieure ou au plus égale à 15° . Après 48 heures le résidu noirâtre pesait $1^{\text{g}},8810$: on pouvait admettre que l'eau, en petite quantité d'ailleurs, était complètement éliminée.

Persistance de la réaction à basse température. — Malgré

cela le résidu a continué à perdre du poids dans le vide : voici un Tableau qui indique, pour les premiers jours, ces pertes de poids en valeur absolue, ainsi que leur importance centésimale par rapport au poids du résidu après les deux premiers jours de vide, 1^g, 8810, poids qui est ici pris comme point de départ avec la valeur 100 pour 100 :

Séjour dans le vide.	Poids du résidu.	Valeur centésimale du résidu.	Perte centésimale.
2 jours	1,8810	100	
3 »	1,8402	97,83	2,17 „
4 »	1,8282	97,19	2,81
5 »	1,8199	96,75	3,25
6 »	1,8162	96,56	3,44

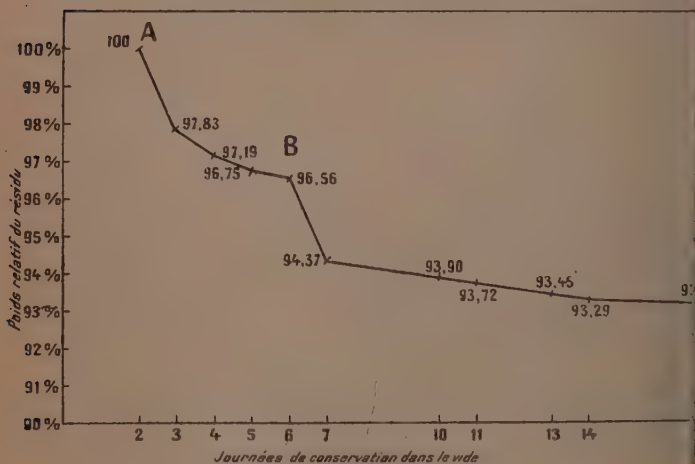
Une telle perte continue ne peut évidemment être attribuée à la lenteur de la dessiccation et montre ce fait, très intéressant, que la réaction du glucose et du glyco-colle, que nous avons vu s'accomplir à 34°, se poursuit même à 15° après qu'elle a été commencée à haute température (1).

A la fin du sixième jour, le résidu a été extrait du vase auquel il adhérait un peu; le produit bien pulvérisé et mélangé pesait 1^g, 7798, poids qui, bien entendu, représentait encore 96,56 pour 100 du poids originel de la partie aliquote correspondante. Des prélèvements successifs ont été faits pour les analyses centésimales, en même temps qu'on déterminait les nouvelles pertes encore subies dans le vide par les parties aliquotes restantes. Une série de calculs très simples a permis de déterminer, à chaque jour de pesée, la fraction centésimale que représentait encore le résidu par rapport à son poids initial, et la perte centésimale par rapport à l'état initial. Voici donc la suite du Tableau :

(1) Dans un exsiccateur à vide, il est vrai. Le vide tient d'ailleurs mal, sans doute à cause d'une petite production de CO².

Séjour dans le vide.	Valeur centésimale du résidu.	Perte centésimale.
7 jours.....	94,37	5,63
10 »	93,90	6,10
11 »	93,72	6,28
13 »	93,45	6,55
14 »	93,29	6,71
17 »	93,19	6,81

La perte, suivie pendant 17 jours, ne cesse donc pas et montre que *la réaction, vers 15°, se poursuit indéfiniment, même à sec*. La marche des pertes est représentée par la courbe ci-dessous : la branche AB traduit les pertes antérieures au broyage du résidu ; la branche BC représente les pertes qui ont suivi ce broyage, dont l'effet immédiat a été d'accélérer pour un temps la déperdition.



Analyse centésimale du résidu. — I. Résidu après 11 jours de vide : C = 51,11 pour 100 ; H = 5,77 pour 100.
 II. Résidu après 13 jours de vide : C = 51,39 pour 100.
 III. Résidu après 17 jours de vide : C = 51,69 pour 100 ; H = 5,93 pour 100.

IV. Résidu après 6 jours de vide (méthode Dumas) :
 $N = 4,37$ pour 100 (combustion difficile).

V. Résidu après 13 jours de vide (méthode Kjehtdahl) :
 $N = 4,44$ pour 100.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	51,11	51,39	51,69	"	"
H	5,77	"	5,93	"	"
N	"	"	"	4,37	4,44

Composition élémentaire du résidu. — En considérant les analyses qui précèdent, on constate qu'à mesure que le temps s'écoule, la matière résiduelle s'enrichit relativement en carbone et en azote, ce qui corrobore la perte continuelle d'anhydride carbonique que nous avons admise. Cette circonstance empêche donc tout bilan d'avoir une grande précision, puisque l'établissement d'un bilan exact exigerait la connaissance de la composition du résidu telle qu'elle était au moment même où a cessé le passage du courant d'oxygène et le recueil de l'anhydride carbonique, et que des modifications se sont produites dans les journées suivantes. Il est donc évident qu'une certaine erreur se glissera dans les calculs; il est permis de penser néanmoins qu'elle ne suffira pas à masquer les phénomènes essentiels.

Nous adopterons pour le calcul les chiffres analytiques dont la détermination a été le moins éloignée du jour de l'expérience, au moins pour le carbone (51,11 pour 100) et l'hydrogène (5,77 pour 100). Pour l'azote, la méthode Dumas n'a fourni qu'avec peine et lenteur les dernières fines bulles d'azote : on peut craindre que le chiffre soit un peu faible, et nous adopterons celui de la méthode Kjehtdahl (4,44 pour 100). Il restera donc pour l'oxygène 38,68 pour 100. Cette composition centésimale *approximative* sera attribuée au poids du résidu tel qu'il avait été déterminé après le 6^e jour, au moment où ont commencé les prises d'essais pour analyses, soit 1^g,8162.

Pertes élémentaires pendant la réaction. — En effectuant le calcul sur ces bases, on peut comparer les quantités retrouvées de C, H, N, O, à celles que contenait la matière mise en réaction : on peut alors établir le bilan que voici :

	Placé dans le vase.	Retrouvé dans le vase.		Échappé du vase.	Retrouvé dans CO ² .	Échap- ailler que d CO
C	0,9616	1,8162	$\frac{51,11}{100} = 0,9283$	0,0333	0,0286	0,00
H	0,1670	1,8162	$\frac{5,77}{100} = 0,1048$	0,0622	0	0,06
N	0,0932	1,8162	$\frac{4,44}{100} = 0,0806$	0,0126	0	0,01
O	1,2819	1,8162	$\frac{38,68}{100} = 0,7025$	0,5794	0,0762	0,50

Laissons de côté la petite perte apparente en azote : 0^g,0126 sur 0,0932, soit 13,5 pour 100. Je ne puis dire si cette perte est réelle ou non, les analyses du résidu étant un peu sujettes à suspicion, à cause de la grande résistance de cette matière soit à la combustion au contact de l'oxyde de cuivre, soit même à l'attaque sulfurique.

La quantité d'hydrogène disparue, soit 0^g,0622, exigerait pour former de l'eau 0^g,4976 d'oxygène. Or, d'après le bilan, le système aurait perdu 0^g,5032 d'oxygène : resterait donc à justifier l'emploi de 0^g,5032 — 0^g,4976 = 0^g,0056 d'oxygène. On remarquera, d'autre part, que le mélange en réaction avait perdu, lors des analyses, en outre des 0^g,0286 de carbone retrouvé dans les absorbeurs à CO², encore 0^g,0047 de carbone sous forme, soit peut-être d'un peu de corps organiques volatils retenus par les absorbeurs sulfuriques de l'expérience, soit de CO² libéré dans l'exsiccateur pendant les six premiers jours de conservation. Dans cette dernière hypothèse, à cette perte de carbone répondrait une perte maxima de 0^g,0125 d'oxygène : l'écart entre les déterminations expérimentales et la

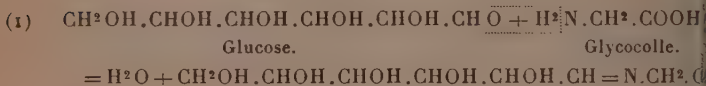
théorie serait ici de $0^g,0125 - 0,0056 = 0,0069$ d'oxygène. En résumé l'imprécision sur l'oxygène serait comprise entre 5^{ms} et 7^{ms} , soit 1 pour 100 seulement de la quantité échappée du vase, ce qui est entièrement négligeable, étant données les difficultés expérimentales et l'accumulation de toutes les erreurs sur le chiffre de l'oxygène.

On peut donc affirmer, malgré les imprécisions dues à la prolongation de la réaction, que *la perte subie par le système, outre l'anhydride carbonique, consiste en oxygène et hydrogène dans les proportions nécessaires à former de l'eau.*

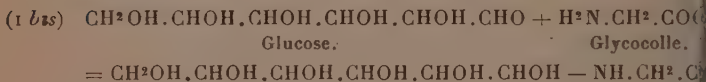
Pour connaître les proportions relatives de CO^2 et de H^2O perdues, considérons que le mélange de glyocolle ($0^g,4993$) et de glucose ($2^g,0044$), qui pesait avant réaction $2^g,5037$, ne pesait plus après réaction et 2 jours de dessiccation, que $1^g,8810$, et avait perdu au total $0^g,6227$. On avait recueilli dans les absorbeurs $0^g,1048$ de CO^2 ; la différence est $0^g,6227 - 0^g,1048 = 0^g,5179$. Or si l'on compare le nombre de molécules représentées par $0^g,1048$ de CO^2 et $0^g,5179$ de H^2O , on trouve que ces molécules sont entre elles comme dans l'expression $(CO^2 + 12,38 H^2O)$. Comme il a disparu en réalité un peu plus que $0^g,1048$ de CO^2 et un peu moins que $0^g,5179$ de H^2O (à cause du séjour dans l'exsiccateur), on trouve très exactement que *la perte de 1 molécule CO^2 s'accompagne de la perte de 12 molécules H^2O .*

Origine de l'anhydride carbonique dégagé. — Les résultats de cette expérience me semblent démontrer que CO^2 dégagé ne peut provenir que du carboxyle du glyocolle: car, si une partie de l'oxygène du glucose s'échappe, il entraîne avec lui la quantité d'hydrogène nécessaire à former de l'eau, et ne saurait donc prendre part à la constitution d'une substance autre que cette eau.

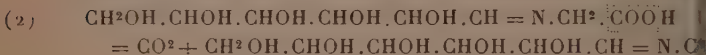
Interprétation constitutionnelle de la réaction. -- D'après les données qui précèdent, il semble qu'on puisse interpréter de la manière suivante la réaction du glyocolle en présence d'un excès de glucose. Il y aurait d'abord réaction de la fonction aldéhydique du glucose sur la fonction aminée du glyocolle, avec ou sans élimination d'eau :



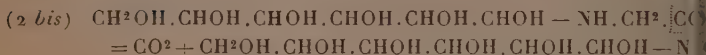
ou



Puis les nouvelles conditions d'équilibre ainsi créées dans la molécule détermineraient la rupture du carboxyle, le départ de CO^2 , et la formation d'un résidu méthylé à l'azote :



ou



Enfin s'accomplirait une déshydratation enlevant des oxyhydriles et des atomes d'hydrogène du glucose, élimination qui a forcément pour effet de créer des doubles liaisons entre certains atomes de carbone, et probablement des cycles moléculaires ainsi qu'il est fréquent en pareil cas.

Nous avons vu qu'à l'élimination de 1 molécule CO^2 correspond l'élimination de 12 molécules H^2O , qui ne

peuvent être fournies, bien entendu, que par *plusieurs* molécules de glucose. A la rupture d'une seule molécule de glyocolle correspond donc la déshydratation de plusieurs molécules de glucose. Doit-on supposer que ces molécules de glucose déshydratées restent indépendantes les unes des autres, ou qu'elles s'associent en une seule molécule complexe?

On concevrait que les molécules de glucose voisines de celle où se fixe l'azote du glyocolle puissent se déshydrater pour leur propre compte, en même temps que celle-ci, mais à côté d'elle et sans s'y unir forcément. On sait en effet que les sucres chauffés avec les acides minéraux se déshydratent pour former des *matières dites « humiques »*, analogues d'apparence, comme nous le verrons, aux produits de notre réaction. Cependant on objecterait aussitôt qu'une telle propriété des acides chlorhydrique ou sulfurique ne devrait se retrouver, chez un acide aussi faible que le glyocolle, qu'à un degré fort atténué et tout à fait hors de proportion avec l'intensité de notre réaction; de plus, celle-ci ne s'opère qu'au prix de la rupture du carboxyle, c'est-à-dire de la propre disparition de cet acide déjà si faible.

Aussi serait-il plus plausible de concevoir, en évitant d'ailleurs toute affirmation prématurée, que plusieurs molécules de glucose pourraient se souder à celle qui reçoit d'abord l'azote, et qu'ainsi se formeraient des molécules complexes non saturées, renfermant, pour un assez grand nombre d'atomes de carbone, un atome d'azote lui-même porteur d'un groupe alkyle, méthylé dans le cas particulier du glyocolle.

Nous verrons plus loin que cette conception s'étend aux divers acides aminés et aux divers sucres, et qu'ainsi prennent naissance les matières antérieurement décrites sous les noms de *mélanoïdines*, *acides mélanoïdiniques*, *substances humiques azotées*, etc.

III. — PROPRIÉTÉS DES SUBSTANCES BRUNES FORMÉES.

I. *Substances solubles dans l'eau.* — Les matières brunes qui prennent naissance au cours de l'action du glyco-colle sur le glucose en excès, ne constituent pas une espèce unique ⁽¹⁾, mais bien plusieurs espèces qui diffèrent par leurs propriétés. Elles ne se forment pas toutes en même temps, mais semblent prendre naissance les unes après les autres, comme si elles correspondaient aux stades successifs d'une même série de phénomènes.

Dans les premiers temps de la réaction, alors qu'on voit le mélange prendre peu à peu sa coloration, et pendant tout le temps qu'on observe le dégagement de gaz carbonique, il se produit seulement une *matière brune soluble dans l'eau* ⁽²⁾. On peut en effet pousser jusqu'à refus l'évaporation de la masse poisseuse, à froid ou sur le bain-marie, et la masse brune conserve la propriété de se redissoudre facilement et intégralement dans l'eau froide.

La solution aqueuse qui contient la matière brune soluble (avec un excès de glucose et peut-être de glyco-colle) possède une réaction très légèrement acide au papier de tournesol. Elle est très facilement décolorée par le noir animal, qui fixe rapidement la matière brune, surtout à chaud.

La matière brune n'est précipitée, de la solution aqueuse du mélange, ni par les acides (chlorhydrique, sulfurique,

(1) Je laisse de côté pour le moment la question de savoir si ces substances, multiples en apparence, diffèrent réellement par la structure chimique de leur molécule, ou seulement par l'état physique sous lequel elles se présentent (solution colloïdale, coagulum irréversible).

(2) Il est bien entendu qu'en employant l'expression « matière brune soluble dans l'eau » je ne prétends nullement affirmer qu'il s'agisse d'une *espèce chimique unique*, et je tiens à laisser en suspens cette question.

acétique), ni par les alcalis (soude, potasse, ammoniacque), ni par les sels alcalins (chlorure de sodium, sulfate de potassium) ou alcalino-terreux (chlorure de baryum, sulfate de magnésium).

En revanche, si à la solution brune on ajoute un excès d'eau de *baryte*, on voit se produire, à froid déjà, de légers flocons brun clair qui augmentent et s'agglomèrent si l'on porte le liquide à l'ébullition. La matière brune se fixe facilement surtout si l'on ajoute à la solution un excès d'hydrate de baryte en poudre, et qu'on maintienne quelque temps à l'ébullition ou au bain-marie : il se produit alors un magma de couleur ocracée, tandis que le liquide brun se décolore en partie (mais non complètement : il reprend d'ailleurs peu à peu une coloration foncée, à cause des réactions qui se poursuivent aux dépens des substances organiques qu'il contient encore, soit entre elles, soit avec intervention de la baryte). Le précipité barytique est décanté, essoré à la trompe, de nouveau délayé avec soin dans l'eau, essoré, délayé, essoré, etc. Les derniers lavages sont *presque* incolores, mais conservent cependant une très légère teinte jaunâtre, comme si à chaque fois l'eau dissolvait des traces du précipité. Le dernier lavage, bien filtré, évaporé à sec dans une petite capsule, laisse un faible résidu jaune brun qui contient des traces d'azote, ainsi qu'on le constate à la calcination ; pendant cette calcination, le résidu charbonne un peu, puis laisse de la baryte d'un blanc pur. Il est certain que les lavages ne contiennent plus qu'une quantité insignifiante de matière organique, dont la présence d'ailleurs résulte peut-être de la solubilité naturelle des substances contenues dans le précipité barytique ; et ce précipité barytique peut être considéré comme suffisamment débarrassé de son eau mère.

Or le précipité barytique a conservé sa teinte ocracée ; il dégage à la calcination une odeur pyridique suffisam-

ment intense pour déceler la présence d'une quantité non négligeable d'azote. Il est donc bien certain qu'une partie importante de la matière brune soluble dans l'eau s'est fixée sur la baryte.

Par une technique exactement semblable, et qu'il est inutile de redire, j'ai constaté que cette matière brune soluble dans l'eau se fixe, sinon en totalité, du moins pour la très majeure partie, sur la *chaux* ou sur la *magnésie* (employées en excès sous forme pulvérulente).

On obtient une fixation du même genre, quoique moins abondante, lorsqu'on maintient la solution aqueuse brune en ébullition, ou en digestion au bain-marie, avec un excès de *carbonate de baryum*, de *carbonate de calcium*, de *carbonate de magnésium*.

En revanche, ni les chlorures de baryum, calcium, magnésium, ni les acétates de ces mêmes métaux, ne précipitent la matière brune contenue dans le liquide aqueux. Pour fixer la matière brune, il est donc nécessaire d'opérer dans un milieu alcalin ou restant neutre grâce à la présence d'un excès de carbonate; dans le cas où la décomposition du sel alcalino-terreux tendrait à déplacer un acide autre que l'acide carbonique, la matière brune n'est pas précipitée.

Il ne faudrait pas cependant se hâter de croire que la fixation de la matière brune soluble dans l'eau par la baryte, la chaux, la magnésie, ou leurs carbonates, résulte d'une saturation chimique. Cette fixation doit résulter également, peut-être même exclusivement, de phénomènes physiques d'adsorption.

Ainsi, rien n'est plus simple que de fixer la matière brune sur un précipité de *sulfate de baryum* produit par des doubles décompositions de sels neutres. Dans le liquide aqueux brun on dissout une certaine quantité de sulfate de sodium ou de potassium, et l'on porte la solution brune au voisinage de l'ébullition, puis on y introduit un

excès de chlorure de baryum en solution chaude : le précipité de BaSO_4 tombe aussitôt au fond du vase, teint d'une couleur ocracée, tandis que la coloration brune du liquide surnageant a perdu notablement de son intensité. Le précipité barytique se lave bien, surtout si l'on emploie de l'eau contenant un peu de BaCl_2 ; malgré les lavages répétés, le précipité de sulfate de baryum conserve sa teinte ocracée, et dégage des vapeurs azotées à la calcination, tout en noircissant. Le sulfate de baryum a donc adsorbé une quantité notable de matière brune.

Toutefois, ici encore, le caractère neutre de la solution favorise la fixation de la matière brune sur le précipité barytique, tandis que le caractère acide l'empêche. Ainsi, si dans l'expérience précédente on ajoute à la solution aqueuse brune, non plus un sulfate alcalin, mais un peu d'acide sulfurique, puis du chlorure de baryum, le précipité de BaSO_4 qui se forme est presque blanc, tandis que la matière brune reste dans la solution, en présence de l'acide chlorhydrique formé par double décomposition.

D'une manière tout analogue, j'ai constaté la fixation très aisée et abondante de la matière brune soluble dans l'eau, sur les précipités de *phosphate de calcium*. J'emploie à dessein l'expression vague « phosphate de calcium », n'ayant pas jugé nécessaire, pour le moment, de préciser la composition exacte des précipités auxquels j'ai eu affaire, et qui consistaient probablement en des mélanges variables de phosphates tricalcique et bicalcique. En dissolvant, dans le liquide brun originel, une certaine quantité de phosphate disodique cristallisé, puis ajoutant un excès de chlorure de calcium, le précipité gélatineux qui se forme aussitôt est d'emblée fortement coloré en brun, sans qu'il soit nécessaire de le maintenir en digestion à chaud. Toutefois la digestion de 2-3 heures sur le bain-marie bouillant a pour avantage d'agglomérer le précipité de phosphate de calcium, qui peut alors se

filtrer et se laver assez facilement : après lavages réitérés, il reste riche en azote, et d'une couleur brun foncé analogue à celle de la terre végétale, du moins tant qu'il reste humide. Lors de la dessiccation, sa teinte pâlit assez notablement, comme celle de tous les précipités mentionnés plus haut.

Enfin le phosphate dit *tricalcique* du commerce, à l'état pulvérulent, mis en digestion pendant quelques heures, sur le bain-marie bouillant, avec le liquide brun originel, se teinte lui aussi d'une couleur brune, en fixant la matière azotée, comme le font les carbonates de Ba, Ca, Mg, mais plus facilement et plus abondamment encore que ceux-ci.

II. *Formation de substances insolubles dans l'eau.* — On vient de voir que, dans les premières phases de la réaction du glyocolle et du glucose, la ou les substances brunes formées restaient solubles dans l'eau, intégralement et facilement. Cette phase de la réaction paraît correspondre à celle du dégagement de CO^2 .

Mais plus tard on voit apparaître en abondance des *matières brunes insolubles dans l'eau*. Elles peuvent prendre naissance même à basse température (34°), mais leur formation va naturellement plus vite si l'on opère vers 100° . Elles apparaissent, non seulement dans les mélanges très concentrés, mais aussi en présence d'un excès d'eau. Un moyen très facile de les obtenir en abondance consiste à placer dans un cristalliseur assez vaste (300 cm^3 par exemple) une certaine quantité de glyocolle pur (20^g) avec 4 fois son poids de glucose (80^g), dissoudre le tout dans le minimum d'eau chaude, et abandonner sur le bain-marie. La réaction débute par la formation des matières brunes solubles et le dégagement d'anhydride carbonique : c'est en vue de la mousse qui se produit alors qu'il est bon d'opérer dans un vase assez spacieux. On laisse le mélange atteindre une concentration assez élevée : si l'o

pousse la concentration jusqu'à siccité, on obtient une masse sèche d'un noir brun, formée de lamelles brillantes, et richement vacuolisée par les bulles de CO^2 . Si au contraire on reprend par un assez grand volume d'eau le sirop d'abord obtenu, tout se redissout, et dans la solution chaude maintenue sur le bain-marie on voit apparaître peu à peu des flocons et des membranes de matière brune insoluble. Si on laisse encore se produire une forte concentration, le paquet de membranes insolubles devient très volumineux.

On ajoute de nouveau un assez grand volume d'eau, dans lequel on divise et remet en suspension, le mieux possible, la masse membraneuse, et l'on abandonne encore à l'évaporation sur le bain-marie. L'addition d'eau et la concentration sont renouvelées un certain nombre de fois : à chaque concentration la masse insoluble augmente. Dans l'exemple cité (20^g de glyocolle et 80^g de glucose) ces alternatives ont été répétées pendant une dizaine de jours, puis la masse brune a été broyée au mortier pour diviser autant que possible les membranes dont elle était formée. Le tout a été épuisé un grand nombre de fois par l'eau bouillante, avec répétition du broyage, jusqu'à ce que l'eau de lavage, d'abord très colorée en brun, fût à peu près incolore ; la masse insoluble résiduelle (fraction A) de couleur brun chocolat, séchée à 110°, pesait 49^g,90 (rendement pratique).

Les liquides de lavage, réunis et remis en concentration, ont à nouveau donné naissance à de la matière insoluble, de consistance membraneuse, qui, après une semaine, a été épuisée à l'eau bouillante comme la fraction précédente, et constituait une nouvelle fraction brune insoluble (fraction B) pesant 4^g,70 après dessiccation à 110° (rendement pratique).

Les liquides de lavage de la fraction B, concentrés et maintenus au bain-marie pendant une semaine encore, ont formé une troisième fraction brune insoluble (frac-

tion C), du poids approximatif de 1^g,25 après dessiccation à 110° (rendement pratique).

Enfin les liquides provenant du lavage de la fraction C n'ont plus semblé fournir, par leur concentration, de matière insoluble, mais seulement une pâte brune (fraction D) du poids approximatif de 9^g,80 après séjour à 110°, séjour qui l'avait desséchée en une masse vitreuse.

Tous les rendements indiqués ici sont, comme je l'ai dit, des rendements pratiques, qui ne tiennent pas compte des petites pertes inévitables au cours des manipulations. L'expérience ne saurait donc être considérée comme quantitative; il m'a semblé toutefois qu'on obtiendrait, relativement aux destinées de l'azote introduit sous forme de glyocolle, un renseignement intéressant bien qu'approximatif, en dosant l'azote contenu dans les quatre fractions A, B, C, D.

Dosage de l'azote dans les fractions successives (méthode Kjehldahl) :

- I. Fraction insoluble A : N = 4,35 pour 100.
- II. Fraction insoluble B : N = 5,48 pour 100.
- III. Fraction insoluble C : N = 6,00 pour 100.
- IV. Fraction soluble D : N = 6,10 pour 100.

Répartition de l'azote dans les fractions successives. — On voit que la teneur en azote des fractions successives, loin de diminuer, augmente constamment, et en particulier que, après la formation de tout ce que le mélange peut fournir de matière insoluble (fractions A, B, C), il reste encore de l'azote dans l'excédent (fraction D). Il semble donc bien que si la portion principale, la fraction A, ne contient que 4,35 pour 100 d'azote, ce n'est pas faute d'azote disponible, mais parce que la constitution même des produits qui peuvent prendre naissance dans ces conditions ne comporte pas une teneur plus élevée.

D'autre part, si l'on cherche à se rendre compte de ce qu'est devenu l'azote introduit sous forme de glycocolle ($3^{\text{e}}, 733$), on obtient le Tableau suivant :

Fraction.	Poids.	Teneur en N (pour 100).	N contenu.
	^g		^g
Insoluble A.....	49,90	4,35	2,17
Insoluble B.....	4,70	5,48	0,26
Insoluble C.....	1,25	6,00	0,075
Soluble D.....	9,80	6,10	0,60
Pertes.....	"	"	0,63

Il a donc été perdu 0^g,63 d'azote, soit près de 17 pour 100 de la quantité mise en œuvre. Il a été dit déjà que les opérations n'avaient pas été poursuivies avec des précautions quantitatives. Néanmoins un chiffre de 17 pour 100 est peut-être bien élevé pour une perte de manipulation proprement dite : l'élévation de ce chiffre, jointe à la disparition d'azote constatée lors du bilan que j'ai cherché à établir plus haut, me conduit à me demander si peut-être il n'y aurait pas une perte véritable sous forme d'azote libre ou en combinaison volatile (méthylamine ?).

III. *Composition centésimale de la fraction insoluble principale.* — On vient de voir déjà une analyse de la fraction insoluble A, qui a donné pour l'azote, par la méthode Kjehldahl, le chiffre 4,35 pour 100. L'analyse complète de cette fraction a été effectuée; les chiffres sont groupés dans le Tableau suivant :

Analyse.

I.	II.	III.	IV. (Kjehldahl).	V. (Dumas).	VI. (Dumas).
58,60	59,08	58,88	»	»	»
4,64	5,03	5,08	»	»	»
»	»	»	4,35	4,56	4,15

La moyenne des analyses donnerait pour la matière brune insoluble (fraction A) la composition suivante :

Carbone.....	58,85
Hydrogène.....	4,92
Azote.....	4,35
Oxygène.....	31,88
	100,00

Rien ne nous autorise à *affirmer* qu'il s'agisse ici d'une substance unique et définie. Si l'on calcule néanmoins quelle serait la formule d'une substance définie de même composition centésimale, on arrive sensiblement à la formule $C^{16}H^{15}NO^6$, laquelle comporterait les teneurs que voici :

	Calculé pour $C^{16}H^{15}NO^6$.	Trouvé.
$C^{16} = 192$	60,57	58,85
$H^{15} = 15$	4,73	4,92
$N = 14$	4,42	4,35
$O^6 = 96$	30,28	31,88
317	100,00	100,00

La concordance des chiffres analytiques avec cette formule $C^{16}H^{15}NO^6$ n'est d'ailleurs qu'approximative, surtout en ce qui concerne le carbone; il convient de remarquer que la combustion de la substance n'est pas aisée, et cette particularité pourrait expliquer un petit déficit.

Le bilan général de la réaction du glyocolle sur le glucose, dans ses premiers stades, nous avait appris déjà que, pour 1 atome d'azote, devaient entrer en réaction plus de 2, c'est-à-dire au moins 3 molécules de glucose. Si à la totalité du carbone C^{18} de ces 3 molécules $C^6H^{12}O^6$, on ajoute l'atome de carbone restant du glyocolle lors de la rupture du carboxyle, on arrive à un total C^{19} ,

répondant par exemple à une formule telle que $C^{19}H^{17}NO^6$ ou $C^{19}H^{19}NO^7$, dont voici les teneurs centésimales :

Calculé pour $C^{19}H^{17}NO^6$.		Calculé pour $C^{19}H^{19}NO^7$.	
$C^{19} = 228 \dots\dots$	64,23	$C^{19} = 228 \dots\dots$	61,13
$H^{17} = 17 \dots\dots$	4,79	$H^{19} = 19 \dots\dots$	5,09
$N = 14 \dots\dots$	3,94	$N = 14 \dots\dots$	3,75
$O^6 = 96 \dots\dots$	27,04	$O^7 = 112 \dots\dots$	30,03
355	100,00	373	100,00

On constate que la formule $C^{19}H^{17}NO^6$ ne répond pas à notre matière, car elle comporte un chiffre de carbone (64,23 pour 100) trop élevé; et la formule $C^{19}H^{19}NO^7$ n'est pas davantage admissible, car elle comporte un chiffre d'azote (3,75 pour 100) manifestement trop faible. *Si donc la matière brune devait être considérée comme une substance à peu près pure*, on ne pourrait guère lui attribuer une formule en C^{19} , et le nombre des atomes de carbone ne semblerait pas supérieur à 16.

Néanmoins la donnée fondamentale à laquelle m'avait conduit déjà le bilan des éléments en réaction subsisterait intacte, à savoir la mise en jeu de *trois molécules de glucose* pour la constitution de la nouvelle molécule azotée. La disparition d'une petite proportion du carbone s'expliquerait sans doute par une réaction d'importance quantitative accessoire, et que rendraient assez vraisemblable certains faits connus, comme la production d'acide formique et d'acide lévulique dans la transformation des sucres en matières « humiques » sous l'influence des acides [B. Tollens; M. Conrad et M. Guthzeit ⁽¹⁾]. Il est tout à fait caractéristique de remarquer que, dans leurs recherches

⁽¹⁾ M. CONRAD U. M. GUTHZEIT, *Ueber die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XIX, 1886, p. 2844).

sur les matières « humiques » non azotées dérivées des sucres sous l'action des acides, M. Berthelot et G. André ⁽¹⁾ ont précisément trouvé pour leur acide humique une formule en C^{18} , traduisant la condensation de *trois molécules d'hexose*.

IV. *Action des réactifs sur les matières insolubles dans l'eau.* — Les produits bruns dont il vient d'être question sont insolubles dans l'eau, froide ou chaude, insolubles aussi dans les *acides* étendus, à froid du moins et même à chaud si le contact n'est pas trop prolongé.

L'*ammoniaque*, même assez étendue, en extrait une certaine quantité de matière brune, qui reprécipite partiellement lorsqu'on neutralise la solution par l'acide chlorhydrique ou mieux par l'acide acétique.

La *potasse* et la *soude* dissolvent instantanément une partie de la masse, sous la forme d'un liquide brun, fortement coloré, dont la neutralisation par les acides reprécipite des flocons bruns. Mais une partie très importante des matières brunes insolubles résiste très énergiquement à l'action des alcalis, même à chaud : la dissolution de cette partie n'est que très lente, et je me garderai d'affirmer qu'elle puisse être totale. Je n'ai pu jusqu'ici me livrer sur cette question à des études approfondies, qui m'auraient entraîné trop loin du sujet primitif de mes recherches.

En revanche, je me suis livré, à plusieurs reprises, à des tentatives pour savoir si quelque reste de glyocolle aurait pu se fixer dans la molécule des substances brunes, sous la forme d'un groupe glycyle réhydratable, susceptible de régénérer ainsi le glyocolle au cours d'une décomposition hydrolytique. Dans ce but, les matières brunes,

(1) M. BERTHELOT et G. ANDRÉ, *Recherches sur les substances humiques* (Ann. de Chim. et de Phys., 6^e série, t. XXV, 1892, p.364).

bien lavées à l'eau bouillante (l'absence complète du glyco-colle dans ces lavages était toujours contrôlée), étaient mises en suspension dans 50 fois environ leur poids d'*acide sulfurique dilué au $\frac{1}{10}$* , et le tout était maintenu en ébullition pendant 10 heures, avec reflux de l'eau vaporisée. La matière en suspension paraissait diminuer un peu de volume, mais il en restait une grande quantité : elle était séparée, par filtration, du liquide sulfurique.

Le liquide sulfurique filtré, de teinte jaune brun assez peu accentuée, était placé dans une vaste capsule, chauffé au bain-marie, puis additionné d'eau de baryte chaude par portions successives, jusqu'à saturation *presque* complète de H^2SO^4 . On avait soin d'éviter tout excès de baryte, qui aurait pu exercer une action secondaire décomposante. Débarrassé du précipité de $BaSO^4$ par filtration, le liquide était encore bouilli avec du carbonate de baryum qu'il suffisait d'employer en très petite quantité, puis filtré bouillant. Enfin le dernier filtrat, concentré assez fortement, était bouilli avec de l'oxyde cuivrique précipité, de façon à transformer en combinaison cuivrique le glyco-colle éventuel.

Quatre essais du même genre ont été tentés : jamais je n'ai obtenu la moindre coloration bleue décelant la présence du glyco-colle; je crois donc pouvoir conclure que, dans la constitution des matières brunes, ne figure aucun groupement de glyco-colle régénérable par l'hydrolyse.

Il reste enfin à dire quelques mots du produit qui résiste à l'action de l'acide sulfurique à 10 pour 100, après 10 heures d'ébullition. Bien débarrassé, par une série de lavages, du liquide sulfurique qui le baigne, ce produit se présente sous la forme de *paillettes brillantes, d'un noir de jais*, bien différentes comme aspect de la matière brune dont elles sont le résidu. Ce produit résiste énergiquement aux alcalis caustiques qui ne semblent pas le dissoudre, même à chaud. Pour arriver à le dissoudre, il

faut le laisser séjourner dans l'acide sulfurique concentré, où il forme peu à peu une liqueur noire. La dissolution par H^2SO^4 concentré peut avoir lieu rapidement si l'on chauffe, mais on voit aussitôt se produire un autre phénomène, un dégagement très abondant d'anhydride sulfureux, témoin d'une oxydation énergique de la substance par l'acide sulfurique chaud. La solution noire dans H^2SO^4 concentré, versée dans un excès d'eau, laisse précipiter la matière en fins flocons noirs, comme le ferait une solution sulfurique d'indigotine. Même sous cette forme très divisée de fins flocons, la substance noire résiste aux alcalis, qui ne la dissolvent qu'en partie; la solution brune précipite à nouveau par les acides.

La substance noire qui résiste à l'attaque prolongée par H^2SO^4 dilué bouillant, renferme de l'azote en proportion notable, car à la calcination elle dégage en abondance des vapeurs pyridiques. Le dosage de l'azote a été tenté par la méthode Dumas : malheureusement la substance, même finement divisée et répartie dans une longue colonne d'oxyde de cuivre, brûle mal et ne dégage que lentement son azote. Après 4 heures de chauffage, et au moment où l'opération a dû être interrompue faute d'une provision de bicarbonate suffisante pour continuer le balayage par le gaz carbonique, on voyait encore se dégager dans la potasse des bulles gazeuses non absorbables en totalité. Le chiffre d'azote trouvé n'est donc qu'un minimum fort inférieur à la réalité : $\text{N} = 3,47$ pour 100.

La substance a été soumise alors à l'attaque par la méthode Kjehldahl, en présence des sels déshydratés; l'attaque n'est pas rapide, mais cependant satisfaisante : $\text{N} = 4,86$ pour 100.

La substance noire qui reste comme résidu inattaquable, après 10 heures d'ébullition dans l'acide sulfurique à 10 pour 100, possède donc une teneur en azote voisine de 4,86 pour 100.

IV. — ACTION DU GLYCOCOLLE EN EXCÈS SUR LE D.GLUPOSE.

Réaction du glycolle en excès sur le d.glucose. — On vient de voir que, dans le cas où le glucose se trouve dans le mélange en excès par rapport au glycolle, la fonction aminée de ce dernier corps réagit tout entière sur la fonction aldéhydique du glucose : il ne reste donc aucune fraction du glycolle susceptible de réagir avec les oxhydriles alcooliques du sucre, d'être éthérifiée par ces fonctions alcooliques, et de donner naissance, par rupture consécutive de l'éther, à des enchaînements peptidiques. De fait, dans les produits d'action du glucose en excès sur le glycolle, il a été impossible de déceler aucune substance capable de régénérer du glycolle par hydrolyse : ces produits ne renfermaient aucune substance de nature peptidique.

Lorsqu'on fera réagir, au contraire, plusieurs molécules de glycolle sur une seule molécule de glucose, il est à prévoir que la première molécule de glycolle réagira aussitôt, comme dans le cas précédent, sur la fonction aldéhydique : le produit de condensation serait, bien entendu, capable de subir comme précédemment la série de phénomènes aboutissant à la formation des matières humiques.

Mais, d'autre part, une fois la fonction aldéhydique ainsi bloquée par une molécule de glycolle, on peut se demander si le départ des oxhydriles est obligatoire et instantané, ou s'ils peuvent subsister encore, au moins temporairement, dans la molécule. Dans ce dernier cas, rien n'empêcherait de supposer que ces oxhydriles du sucre fussent capables de réagir en tant que fonctions alcooliques sur de nouvelles molécules d'acide aminé, et de conduire ainsi à des synthèses de corps peptidiques par la voie de l'éthérification transitoire. Pour étudier la question,

il faudra donc employer, en présence d'une molécule de glucose, plusieurs molécules d'acide aminé, la première étant sacrifiée pour le blocage de la fonction aldéhyde, et les autres seules étant susceptibles de subir une condensation peptidique en supposant qu'il reste des fonctions alcooliques éthérifiables.

J'ai fait réagir, sur 1 molécule de glucose, 4 molécules de glycocolle.

Dans un petit vase cylindrique, on introduit 1^g,80 de glucose pur et 3^g de glycocolle pur pulvérisés; on ajoute 10^{cm}³ d'eau, de manière à obtenir une dissolution rapide sur le bain-marie, et l'on porte ensuite dans l'étuve, dont on élève progressivement la température jusqu'à 170°, point fixe où l'on maintient alors le mélange, comme dans le travail en présence de glycérine. L'eau s'évapore, le mélange se colore progressivement en brun foncé, mousse légèrement par dégagement d'un peu d'anhydride carbonique, mais beaucoup moins que dans le cas où le glucose est en excès, puis finalement se dessèche.

Le résidu, formé essentiellement d'une masse de croûtes de coloration brun noir, est broyé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, broyages suivis de décantations et de filtrations. On procède successivement à l'étude de la solution aqueuse S et du résidu insoluble I.

Étude des produits solubles dans l'eau. — La solution aqueuse S, de couleur brune, formée de l'ensemble des lavages, est concentrée au bain-marie, opération pendant laquelle il se forme encore un peu de membranes insolubles. Avant d'arriver à siccité, on ajoute un petit excès d'oxyde cuivrique précipité et lavé, on fait bouillir un instant, et l'on maintient en digestion sur le bain-marie pendant 2 heures. On filtre : le filtrat est de coloration brun verdâtre. Le résidu insoluble est épuisé à plusieurs reprises par ébullition avec un peu d'eau, et les lavages aqueux,

de couleur d'abord verte, passent de plus en plus, d'un lavage à l'autre, au bleu céleste. Finalement les lavages et le filtrat, réunis, sont mis en concentration au bain-marie, opération pendant laquelle ils déposent un peu d'oxyde de cuivre, qu'on enlève par filtration.

La concentration de la solution aqueuse a fourni une substance cristallisée en bouquets de fines aiguilles de coloration bleu clair, assez peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude avec coloration bleu céleste. De cette solution la soude précipite des flocons bleu pâle (hydrate cuivrique) sans donner lieu au moindre virage vers le rose pouvant caractériser un corps biuré-tique. Plusieurs fractions successives de cette même substance bleue ont été obtenues par concentration méthodique de la solution. Toutes ces fractions réunies, redissoutes dans l'eau chaude, et saturées d'hydrogène sulfuré, ont fourni une solution colloïdale de sulfure de cuivre, lequel ne flocculait pas spontanément, mais s'est fixé aisément sur une petite quantité de noir animal, par digestion au bain-marie. Après filtration, le liquide parfaitement incolore, évaporé à siccité, a laissé un résidu de gros cristaux durs, présentant la saveur sucrée très nette du glycocolle. Bien que souillés d'une petite quantité d'impuretés jaunâtres, ces cristaux ont été soumis à un dosage d'azote (méthode Dumas) : $N = 17,53$ pour 100.

La teneur théorique du glycocolle en azote étant 18,67 pour 100, on voit que le chiffre 17,53 pour 100 trouvé sur la substance récupérée est très satisfaisant, si l'on remarque que cette substance récupérée n'a subi aucune purification. Il prouve en tout cas que la substance ne saurait être en aucune façon un produit de condensation du glycocolle, mais bien *le glycocolle lui-même, dont on retrouve l'excès inaltéré.*

Les dernières eaux mères d'où s'étaient déposés les cristaux bleus du glycocollate de cuivre, étaient forte-

ment colorées en brun. Elles n'ont pas fourni d'autre substance cristallisable. En supposant qu'elles en aient contenu une, cette substance n'aurait pu être qu'en quantité très petite, car les eaux mères étaient elles-mêmes réduites à quelques gouttes. Si donc il s'est formé, dans la réaction du glucose sur le glycocolle en excès, de la cyclo-glycyl-glycine, ce ne peut être qu'en proportion insignifiante. D'autre part, il ne s'est certainement pas produit de triglycyl-glycine ni d'autre corps biurétique.

Étude du résidu insoluble dans l'eau. --- Le résidu insoluble I est encore à plusieurs reprises broyé soigneusement et digéré dans l'eau bouillante, pour éliminer toute trace éventuelle de glycocolle. Pour contrôle, le dernier lavage, filtré, est concentré au bain-marie, en présence d'un peu d'oxyde de cuivre précipité: il n'en dissout pas trace, ce qui démontre l'absence complète du glycocolle libre dans le résidu I bien lavé.

Le résidu insoluble est alors mis en suspension dans l'acide sulfurique à 10 pour 100, et maintenu en ébullition pendant 10 heures. Il se dissout en partie, mais une fraction importante reste indissoute et se présente, après lavages et dessiccation, sous forme de *paillettes noir de jais*, tout à fait identiques d'aspect à celles que laisse l'attaque, dans les mêmes conditions, des mélanœïdines obtenues dans l'action du glucose en excès sur le glycocolle.

Le liquide sulfurique, chauffé au bain-marie, est additionné d'eau de baryte chaude jusqu'à presque saturation de l'acide, et le précipité de BaSO_4 est séparé par filtration. Le filtrat est bouilli avec une pincée de BaCO_3 jusqu'à neutralisation complète, et filtré bouillant. Après concentration assez forte, le nouveau filtrat, où doit se trouver à l'état de liberté le glycocolle éventuel, est bouilli un instant puis digéré au bain-marie pendant 2 heures.

avec de l'oxyde de cuivre précipité. On n'obtient aucune dissolution de l'oxyde de cuivre. Le liquide d'hydrolyse renferme donc pas de glyocolle; la matière insoluble obtenue dans la réaction du glucose sur le glyocolle en excès ne contient donc ni cyclo-polyglycyl-glycine, ni aucun autre produit de condensation glycylique susceptible de régénérer le glyocolle par hydrolyse.

Conclusions. — L'expérience qui vient d'être décrite a été répétée à trois reprises, toujours avec les mêmes résultats. Je n'ai pu déceler, ni aucune substance biotique, ni aucun produit de condensation glycylique hydrolysable, ni aucune parcelle de cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine).

Je n'oserais affirmer cependant qu'il ne puisse se produire une trace de ce dernier corps. Dans l'une des trois expériences j'ai remarqué, pendant le chauffage à 170°, une odeur intense mais nette, l'odeur qui accompagne la production de cyclo-glycyl-glycine (2.5.diacipipérazine) au sein de la glycérine. Sur la masse brune refroidie apparaissent, dans cette même expérience, des traces d'efflorescences blanches semblables à celles que forment les fines aiguilles sublimées de la cyclo-glycyl-glycine. Il s'agissait peut-être de cette substance, bien que je n'aie pu l'extraire en nature; mais il est certain qu'elle ne serait apparue ici qu'à titre accessoire.

On voit que, même dans le cas où le glucose rencontre une quantité de glyocolle telle que, une portion de l'acide aminé étant consommée par le blocage de la fonction déhydrique, il en reste encore un excès libre, la réaction aboutit toujours à la formation des produits humiques. L'excès d'acide aminé se retrouve inaltéré : il n'a donc pas rencontré de fonctions sur quoi réagir, en particulier n'a pas trouvé d'oxhydriles pour l'éthérifier. On en conclut que la perte des oxhydriles du glucose, c'est-à-dire

la déshydratation de celui-ci pour la formation des produits humiques, est obligatoire, et contemporaine de la réaction de la fonction aldéhydique avec la fonction aminée du glyocolle.

La présence de la fonction aldéhydique (ou cétonique comme nous le verrons plus loin) imprime donc à la molécule du sucre un caractère tout particulier qui paralyse sa fonction d'alcool, au moins vis-à-vis du glyocolle (et des autres acides aminés, comme on va le voir). *Dans les conditions où j'ai étudié la réaction*, les sucres se comportent tout autrement que la glycérine et ne sauraient être considérés comme des agents de condensation peptidogène. J'entends cependant limiter étroitement la portée de mes conclusions au champ de mes constatations, et ne prétends nullement affirmer que, *dans les conditions où les acides aminés rencontrent les sucres chez les organismes vivants*, ces alcools complexes ne pourraient jouer, eux aussi, un rôle protéogène analogue à celui de la glycérine.

CHAPITRE II.

ACTION DE DIVERS ACIDES AMINÉS SUR DIVERS SUCRES.

Après avoir établi l'action aussi facile qu'intéressante du glyocolle sur le d.glucose, je me suis aussitôt occupé de rechercher si, comme il était à prévoir, ces phénomènes peuvent se généraliser à la famille des acides aminés d'une part, à la famille des sucres d'autre part.

J'ai donc étudié successivement l'action de divers aminoacides sur le d.glucose, puis l'action du glyocolle sur divers sucres.

I. *Action de divers acides α -aminés sur le d.glucose, vers 100°.* — Les divers aminoacides dont je disposais pour cette expérience étaient le *glyocolle* (obtenu syn-

chétiquement à partir de l'acide monochloracétique), la *sarcosine* (obtenue par décomposition barytique de la caféine), la *d.alanine*, la *d.valine*, la *l.leucine* (isolées toutes trois des produits d'hydrolyse de la corne), la *tyrosine* (extraite des résidus cristallins de la fabrication des peptones), l'*acide d.glutamique* (isolé des produits d'hydrolyse du gluten).

Une série de petits tubes à essai (environ 12^{mm} de diamètre et 8^{cm} de hauteur) sont installés dans une série de petits trous de diamètre correspondant percés dans le couvercle d'un bain-marie. Sept tubes reçoivent les quantités de substance que voici :

Tubes

	g	g	cm ³
1.....	0,05 glycocolle	+ 0,20 glucose	+ 0,5 eau
2.....	0,05 sarcosine	+ 0,20 »	+ 0,5 »
3.....	0,05 alanine	+ 0,20 »	+ 0,5 »
4.....	0,05 valine	+ 0,20 »	+ 0,5 »
5.....	0,05 leucine	+ 0,20 »	+ 0,5 »
6.....	0,05 tyrosine	+ 0,20 »	+ 0,5 »
7.....	0,05 ac. glutam. + 0,20	»	+ 0,5 »

Le bain-marie étant en ébullition, on place le couvercle garni des sept tubes, qu'on agite individuellement de temps en temps pour favoriser la dissolution des substances pulvérisées.

Après 10 minutes, on observe des traces de coloration jaune dans le tube 1 (glycocolle).

Après 15 minutes, on a une très légère coloration jaune dans quatre tubes, qui sont par ordre d'intensité les nos 1 (glycocolle), 3 (alanine), 4 (valine), 2 (sarcosine), le dernier étant encore à la limite de perceptibilité de la réaction.

Après 25 minutes, la teinte s'est accrue dans les tubes (glycocolle), 3 (alanine), 4 (valine). Les tubes 2 (sarcosine) et 7 (acide glutamique) offrent une coloration nette. Les tubes à leucine et à tyrosine ne présentent encore aucune coloration; mais il faut remarquer que la

faible solubilité de ces substances doit apporter un retard très sérieux dans la réaction. Un retard du même genre ralentit, dans les premiers temps, les réactions de la valine et de l'acide glutamique,

Après 1 heure, les colorations s'accroissent et s'échelonnent dans l'ordre suivant : glycocolle, alanine, valine, acide glutamique, sarcosine, leucine. Le tube à tyrosine est encore incolore.

Ensuite on voit l'alanine passer au premier rang. Après 1 heure 30 minutes, on distingue un groupe de tubes à coloration très forte (alanine, glycocolle, valine), un tube à coloration moyenne (acide glutamique), des tubes à coloration très faible (sarcosine, leucine), un tube à coloration nulle (tyrosine).

Après 1 heure 40 minutes, on constate que le tube à alanine se met à mousser abondamment (CO^2). Les tubes à glycocolle et à valine sont très bruns, sans mousse. Le tube à acide glutamique est brun jaune. Les tubes à sarcosine et à leucine sont de teinte très faible; le tube à tyrosine, de teinte nulle.

Ensuite la réaction de la valine dépasse en activité celle du glycocolle et mousse avant celle-ci.

Enfin, tous les tubes montrent à la longue le dégagement de CO^2 , se dessèchent et ne laissent plus que des résidus brun noir qui sont tous à peu près identiques d'aspect.

On peut donc, d'après cette expérience, sérier ainsi l'activité de réaction des divers aminoacides, à poids égal, en présence du glucose :

Alanine (d.),
Valine (d.),
Glycocolle,
Acide glutamique (d.),
Leucine (l.),
Sarcosine,
Tyrosine (l.).

Il résulte de cette série d'expériences que, en présence du glucose, l'alanine est le plus actif des acides aminés, de ceux du moins dont j'ai pu étudier l'allure. Cette activité de l'alanine n'est pas faite pour surprendre, si l'on songe que cette molécule possède certainement dans sa structure quelque chose de particulier qui lui permet, soit de former des dérivés aussi nombreux qu'intéressants par leur rôle biologique (sérine, cystéine, phénylalanine, tyrosine, tryptophane, histidine), soit de prendre part aux réactions les plus fondamentales de la vie, sur lesquelles nous ne saurions nous étendre ici.

II. Action du glyocolle sur divers sucres, vers 100°. —

L'expérience est disposée comme la précédente, dans une série de petits tubes qui traversent le couvercle d'un bain-marie, et où l'on met le glyocolle en présence des sucres suivants : arabinose, xylose (échantillons très purs des deux pentoses, préparés au laboratoire); glucose, mannose, galactose; fructose; maltose, lactose, saccharose (les sept derniers sucres étaient des échantillons purs du commerce). Les neuf tubes sont chargés de la manière suivante :

Tubes	g	g	cm ³
1	0,20 glyocolle	+ 0,80 arabinose	+ 2 eau
2	0,20 »	+ 0,80 xylose	+ 2 »
3	0,20 »	+ 0,80 glucose	+ 2 »
4	0,20 »	+ 0,80 mannose	+ 2 »
5	0,20 »	+ 0,80 galactose	+ 2 »
6	0,20 »	+ 0,80 fructose	+ 2 »
7	0,20 »	+ 0,80 maltose	+ 2 »
8	0,20 »	+ 0,80 lactose	+ 2 »
9	0,20 »	+ 0,80 saccharose	+ 2 »

Le bain-marie étant en pleine ébullition, on y place le

couvercle muni des neuf tubes à réaction, que l'on agitera individuellement de temps en temps pour favoriser la dissolution.

Après 5 minutes, les tubes à xylose et à arabinose sont déjà d'un brun jaunâtre *très intense*; les tubes à fructose, galactose, mannose, offrent une légère coloration jaune déjà bien nette; le tube à glucose commence à laisser soupçonner la réaction; les tubes à maltose, lactose, saccharose ne montrent rien.

Après 15 minutes, on observe la même série de teintes, plus accentuées.

Après 25 minutes, on peut diviser les sucres en quatre groupes. Les tubes à pentoses (xylose en tête, puis arabinose) sont d'un brun très foncé et *dégagent déjà le gaz carbonique*. Les hexoses montrent des colorations déjà bien accentuées, et rangées dans l'ordre suivant : fructose, galactose, mannose, glucose. Les bihexoses *réducteurs* offrent une légère teinte, plus accentuée pour le lactose que pour le maltose. Le tube à saccharose est parfaitement incolore.

Après 1 heure 10 minutes, la réaction avec le saccharose est encore complètement nulle; les autres se poursuivent dans le même ordre que précédemment.

Après 3 heures, le tube à saccharose commence seulement à jaunir très légèrement, alors que les autres ont pris déjà des colorations très foncées.

Même après 4 heures et demie de séjour sur le bain-marie bouillant, le tube à saccharose n'est pas plus coloré que le tube à glucose au bout d'une dizaine de minutes.

Cette série montre avec évidence que, seul de tous les sucres expérimentés, le saccharose, sucre non réducteur, est incapable de réagir avec l'acide aminé. Si, après 3 heures de séjour sur le bain-marie, on voit néanmoins une réaction commencer, très péniblement du reste, c'est évidemment parce que le saccharose commence

à subir une hydrolyse qui le dédouble en ses deux constituants réducteurs, le fructose et le glucose, lesquels sont parfaitement aptes à réagir.

La présente série démontre donc définitivement ce que nous avons admis plus haut, à savoir que *la présence, à l'état de liberté, de la fonction aldéhydique (ou cétonique) est indispensable à la réaction des sucres avec les acides aminés, en ce qui concerne au moins la production des matières brunes et le dégagement d'anhydrique carbonique.*

Néanmoins le reste de la molécule peut influencer considérablement, sinon le sens, au moins la vitesse des phénomènes : nous en trouvons la preuve dans le cas des pentoses (xylose surtout, puis arabinose), chez lesquels la réaction s'amorce et se poursuit avec une facilité vraiment extraordinaire.

III. *Action du glyocolle sur le xylose, à 40°.* — On a vu dans le Chapitre précédent que l'action du glyocolle sur le glucose est encore très facile à mettre en évidence à la température 40°, quoique beaucoup moins rapide qu'aux températures élevées. Étant donnée la sensibilité toute particulière des pentoses que je viens d'établir, j'ai pensé que, même à 40°, la réaction du xylose avec le glyocolle devrait être plus rapide que celle du glucose avec le même aminoacide.

Dans un petit vase j'ai dissous 0^g,5 de glyocolle dans 3^{cm}³ d'eau, puis j'ai ajouté 2^g de xylose pulvérisé et j'ai placé le mélange dans une étuve bien réglée à 40°, à côté d'un mélange tout semblable préparé à l'aide du glucose. Voici les observations comparatives relevées sur les deux mélanges en expérience :

Durée du séjour à 40°.	Xylose et glycolle.	Glucose et glycolle.
20 heures .	Teinte madère.	Rien.
27 » ..	Brun accentué.	Jaune naissant.
44 » ..	Brun très foncé; abon- dante vacuolisation par CO ² .	Orangé foncé.
68 » ..	Brun très foncé; vacuo- lisation très abon- dante par CO ² .	Brun clair; nombreuses petites bulles de CO ² .
87 » ..	Brun très foncé; pro- duction de CO ² très abondante.	Brun foncé; nombreuses bulles de CO ² .

Dans cette expérience il suffit de 44 heures avec le xylose pour porter le mélange à peu près au même état qu'on observe avec le glucose au bout de 87 heures : la réaction marche ici approximativement deux fois plus vite dans le cas du pentose que dans le cas de l'hexose.

IV. *Action du glycolle sur le xylose, à 34°.* — Enfin, de même que pour l'action du glycolle sur le glucose, j'ai étudié encore l'action du glycolle sur le xylose à 34°. Deux petits vases semblables recevaient 0^s,5 de glycolle et 3^{cm} d'eau; puis, après dissolution, on ajoutait 2^s de l'un ou l'autre sucre; les deux mélanges étaient maintenus côte à côte dans une étuve bien réglée à 34°. Voici les observations comparatives pour les premiers stades des transformations :

Durée du séjour à 34°.	Xylose et glycolle.	Glucose et glycolle.
20 heures..	Teinte madère.	Rien.
27 » ..	Brun clair.	Rien.
35 » ..	Brun accentué.	Rien.
44 » ..	Brun accentué.	Jaune pâle.
68 » ..	Brun foncé; aucune bulle de CO ² .	Jaune orangé.
87 » ..	Brun très foncé; grosses bulles de CO ² .	Teinte madère.
110 » ..	Brun très foncé; nom- breuses bulles.	Brun clair.

Ici encore la réaction avec le xylose est remarquable par sa facilité; il faut moins d'une journée pour obtenir spontanément une production très appréciable de matières brunes.

CHAPITRE III.

ACTION DE CERTAINS POLYPEPTIDES SUR LES SUCRES.

Recherche de la réaction sur les chaînes polypeptidiques.

-- La réaction si intense et si générale que j'ai signalée entre les sucres réducteurs et les acides aminés repose vraisemblablement, comme je l'ai exposé, sur l'union du groupement NH^2 de l'acide aminé avec le groupement aldéhydique ou cétonique du sucre. Cette union peut se concevoir avec ou sans déshydratation, mais elle doit créer dans la molécule des conditions nouvelles qui confèrent au carboxyle terminal une fragilité particulière et provoquent sa rupture sous forme de CO^2 .

Étant donnée la facilité de ces transformations en ce qui concerne les acides aminés, je me suis demandé si cette propriété se conserverait dans le cas où les deux fonctions NH^2 et COOH sont séparées dans la molécule par une distance plus considérable. Un cas particulier d'importance toute spéciale pour l'étude des phénomènes naturels est celui où ces deux fonctions sont séparées par une liaison $-\text{CO}-\text{NH}-$, c'est-à-dire le cas où les deux fonctions n'appartiennent plus à la même molécule d'acide aminé, mais représentent au contraire les deux extrémités d'une chaîne polypeptidique.

Les polypeptides peuvent-ils, vis-à-vis des sucres réducteurs, se comporter comme les acides aminés eux-mêmes, et contribuer à la formation des matières humiques?

Telle est l'importante question dont j'ai commencé

l'étude (¹), en m'adressant au plus simple des polypeptides, à la glycyl-glycine.

I. *Action de la glycyl-glycine sur le xylose, à 75°.* — La glycyl-glycine $\text{H}^2\text{N}.\text{CH}^2.\text{CO} - \text{NH}.\text{CH}^2.\text{COOH}$ employée pour ces expériences provenait de l'ouverture (procédé de E. Fischer par la soude à froid) de la molécule de cyclo-glycyl-glycine préparée par ma méthode personnelle. Elle était débarrassée de la soude par l'acide acétique, suivant ma technique personnelle. J'ai d'ailleurs pris soin de contrôler sa pureté, et notamment l'absence complète de l'acétate de sodium : en calcinant un peu de la substance avec un excès d'acide sulfurique dans un creuset de platine, on n'obtient pas la plus légère trace de résidu : quelques gouttes d'eau, versées dans le creuset refroidi, ne présentent pas trace de louche avec BaCl^2 .

Dans un petit vase cylindrique on introduit 0^g,5 de glycyl-glycine pure avec 3^{cm³} d'eau; on place sur le couvercle d'un bain-marie, zone où le thermomètre indique une température voisine de 75°; puis, dès la dissolution effectuée, on ajoute 2^g de xylose, et l'on agite pour dissoudre le sucre aussi rapidement que possible. On fait alors les observations que voici :

A 75°, après :

12 minutes.....	Coloration jaune bien netté.
15 " 	Coloration jaune forte.
20 " 	Coloration jaune très forte, presque brune.
23 " 	Mélange brun, opaque.
1 heure 52 minutes....	Début des fines bulles de CO^2 .
2 heures 5 minutes....	Dégagement de CO^2 dans toute la masse, qui devient pâteuse.

(¹) L.-C. MAILLARD, *Formation de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres* (C. R. Acad. Sc., t. 156, 1913, p. 1159).

Le lendemain, en ajoutant un peu d'eau pour remplacer celle qui s'est évaporée, on constate qu'une partie de la masse brune est déjà devenue insoluble dans l'eau chaude; en maintenant l'essai sur le bain-marie (75° environ) et remettant de temps à autre quelques gouttes d'eau, on obtient en quelques jours l'insolubilisation de toute la masse, exactement comme dans le cas du glyocolle.

La matière brune résultant de l'action de la glycyl-glycine sur le xylose rappelle de très près, par ses propriétés, celle que nous avons étudiée plus haut comme résultant de l'action du glyocolle sur le glucose. Insoluble comme elle dans l'eau même bouillante et dans les solutions acides, elle se dissout un peu dans l'ammoniaque, même à froid; elle se dissout plus abondamment, mais partiellement encore, dans la potasse, même à froid. Les solutions alcalines, de couleur brune, laissent précipiter, par neutralisation, des flocons bruns de la substance. La matière brune se dissout dans l'acide sulfurique concentré, lentement à froid, très rapidement à chaud; mais si l'on chauffe, elle attaque énergiquement l'acide sulfurique et produit un vif dégagement de SO_2 . Versée dans un excès d'eau, la solution sulfurique abandonne la substance en flocons noirâtres qui présentent à nouveau les propriétés de la matière originelle.

II. *Action de la glycyl-glycine sur le glucose, à 75°.* — Le glucose réagit moins vite que le xylose, mais à la manière habituelle.

Dans un petit vase cylindrique on introduit 0^s,5 de glycyl-glycine pure, avec 3^{cm} d'eau; on place sur le couvercle du bain-marie (75° environ); dès la dissolution effectuée, on ajoute 2^s de glucose, et l'on agite pour dissoudre le sucre.

A 75°, après :

20 minutes.....	Légère teinte ambrée.
23 » 	Jaune pâle.
35 » 	Teinte madère.
40 » 	Brun clair.
50 » 	Brun foncé, aucun dégagement de CO ² .
1 heure 50 minutes....	Fines bulles de CO ² (début).
2 heures 10 minutes...	Dégagement de CO ² dans toute la masse, qui devient pâteuse.

Au bout de 25-30 heures environ de séjour sur le bain-marie (75°), on commence à remarquer l'insolubilisation d'une partie de la masse brune; en remettant un peu d'eau puis laissant évaporer, et ainsi de suite, on transforme en quelques jours la totalité du produit en matière insoluble.

Cette matière brune présente exactement le même aspect et la même consistance membraneuse que celle qui provenait de l'action du glycocolle lui-même sur le glucose. Comme elle, elle se montre insoluble dans l'eau, même bouillante; elle se dissout un peu dans l'ammoniaque, soit à froid, soit à chaud; elle se dissout partiellement dans la potasse, froide ou chaude, en donnant un liquide brun foncé dont la neutralisation par les acides précipite des flocons bruns. La matière brune, insoluble dans les acides étendus, se dissout dans l'acide sulfurique concentré : lente à froid, cette dissolution devient très rapide si l'on chauffe, mais en même temps la matière brune réduit énergiquement l'acide sulfurique et produit un vif dégagement d'anhydride sulfureux. Versée dans un excès d'eau, la solution sulfurique laisse précipiter la matière en flocons d'un brun noirâtre. L'allure de la matière brune obtenue par action de la glycyl-glycine sur le glucose est donc exactement semblable à celle de la matière obtenue à l'aide de la glycine elle-même.

III. *Action de la glycyl-glycine sur le xylose, à 40°.* —

Dans un petit vase cylindrique, on introduit 0^s,5 de glycyl-glycine pure avec 3^{cm} d'eau, on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution, on laisse refroidir, et seulement alors on ajoute 2^s de xylose, puis on porte dans une étuve réglée à 40°. Les observations ont été relevées comparativement avec celles d'une réaction de glyocolle sur xylose, installée dans la même étuve.

Durée du séjour à 40°.	Glycyl-glycine et xylose.	Glyocolle et xylose.
20 heures...	Brun foncé déjà opaque.	Teinte madère.
27 » ...	Brun noirâtre.	Brun accentué.
44 » ...	Brun noirâtre, vacuolisation par CO ² déjà très nette.	Brun très foncé; abondante vacuolisation par CO ² .
68 » ...	Brun noirâtre, vacuolisation abondante.	Brun très foncé; vacuolisation très abondante.

On voit que même à 40° la glycyl-glycine, en agissant sur le xylose, détermine les mêmes phénomènes que le glyocolle, à savoir la production de matières brunes et le dégagement de CO². On remarque cependant que la production des matières brunes est plus précoce encore avec la glycyl-glycine qu'avec le glyocolle, tandis que le dégagement de CO² est plus tardif.

IV. *Action de la glycyl-glycine sur le glucose, à 40°.* —

Dans un petit vase cylindrique, on introduit 0^s,5 de glycyl-glycine avec 3^{cm} d'eau, on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution, on laisse refroidir, et seulement alors on ajoute 2^s de glucose, puis on porte dans l'étuve réglée à 40°. A côté de cet essai, en a été installé un autre monté avec le glyocolle. Voici les observations comparatives :

Durée du séjour.	Glycyl-glycine et glucose.	Glycocolle et glucose.
à 40°.		
20 heures..	Teinte madère.	Rien.
27 » ..	Brun clair.	Jaune naissant.
44 » ..	Brun foncé.	Orangé foncé.
68 » ..	Brun très foncé, pas de CO ² .	Brun clair, nombreuses petites bulles de CO ² .
87 » ..	Brun très foncé, pas de CO ² .	Brun foncé, nombreuses bulles de CO ² .
110 » ..	Brun très foncé, pas de CO ² .	Brun foncé, abondant dégagement de CO ² .
135 » ..	Brun très foncé, quel- ques fines bulles de CO ² .	Brun foncé, abondant dégagement de CO ² .

Ici encore, avec le glucose, on voit que la glycyl-glycine détermine la coloration brune beaucoup plus précocement que ne le fait le glycocolle lui-même, et qu'en revanche le dégagement de CO² est beaucoup plus tardif. Mais les deux phénomènes se produisent régulièrement sous l'action du dipeptide.

V. *Action de la glycyl-glycine sur le xylose, à 34°.* — Dans un petit vase cylindrique, on introduit 0^g,5 de glycyl-glycine avec 3^{cm}³ d'eau, on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution, on laisse refroidir, et seulement alors on ajoute 2^g de xylose, puis on porte dans une étuve bien réglée à 34°. Cette expérience a eu lieu simultanément avec une autre où le xylose était en présence de glycocolle.

Durée du séjour à 34°.	Glycyl-glycine et xylose.	Glycocolle et xylose.
20 heures..	Brun clair.	Teinte madère.
27 » ..	Brun accentué.	Brun clair.
35 » ..	Brun foncé.	Brun accentué.
44 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun accentué.
68 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun foncé, pas de bulles.
87 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun très foncé, grosses bulles de CO ² .
110 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun très foncé, nombreuses bulles.
135 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun très foncé, nombreuses bulles.

L'expérience n'a pas été prolongée davantage : bien que le développement de la coloration brune, dans le cas de la glycyl-glycine, soit plus rapide que dans le cas du glycocolle, le dégagement de CO² est plus tardif et n'a même pas été atteint dans les limites de l'expérience. Il a été constaté plus tard.

VI. Action de la glycyl-glycine sur le glucose, à 34°. —

Dans un petit vase cylindrique, on introduit 0^h,5 de glycyl-glycine avec 3^{cm} d'eau, on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution, on laisse refroidir, et seulement alors on ajoute 2^h de glucose, puis on porte dans l'étuve à 34°. L'expérience a lieu comparativement avec une autre où le glucose était en présence de glycocolle :

Durée du séjour à 34°.	Glycyl-glycine et glucose.	Glycocolle et glucose.
20 heures..	Rien.	Rien.
27 » ..	Rien.	Rien.
35 » ..	Jaune pâle.	Rien.
44 » ..	Orangé clair.	Jaune pâle.
68 » ..	Brun clair.	Jaune orangé.
87 » ..	Brun foncé.	Teinte madère.
110 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun clair.
135 » ..	Brun très foncé, pas de bulles.	Brun foncé.

Ici encore, à 34° en présence du glucose, la coloration brune s'est développée plus rapidement sous l'action de la glycyl-glycine que sous celle du glycocolle lui-même, mais le stade du dégagement de CO_2 n'a pas été atteint dans les limites de l'expérience. Il a été cependant constaté plus tard.

VII. *Action des peptones sur les sucres.* - L'expérience a donc établi qu'un dipeptide, la glycyl-glycine, est capable d'agir sur les sucres à la façon d'un aminoacide libre : il se produit rapidement des matières brunes, puis un dégagement d'anhydride carbonique qui vraisemblablement répond, comme dans le cas de l'acide aminé, à la rupture du carboxyle terminal de la chaîne dipeptidique.

La voie se trouve donc dès à présent ouverte, et l'on est en droit de rechercher, en multipliant sur diverses substances des essais du même genre, jusqu'où peut s'étendre cette propriété dans la famille des polypeptides et des matières protéiques.

En attendant d'avoir à ma disposition une série suffisante de polypeptides purs, je me suis borné à chercher si l'on peut obtenir la formation de matières humiques en utili-

sant de simples *peptones*, qui renferment comme on le sait des mélanges de polypeptides plus ou moins complexes. Je ne donne, bien entendu, qu'à titre provisoire ces expériences; elles ne sauraient avoir une valeur définitive que si nous connaissions exactement la composition de ces peptones, et si nous étions sûrs qu'elles ne contiennent point d'acides aminés libres.

Les peptones commerciales que j'ai étudiées étaient au nombre de trois : une peptone granulée, de teinte légèrement jaunâtre, que je désigne ici par la lettre P; une peptone de Witte, que je désigne par la lettre W; et une peptone d'albumine, bien blanche, que je représente par la lettre A.

De chacune des peptones, 1^{er} a été placé dans un petit vase avec 2^e d'un sucre (tantôt xylose, tantôt glucose) et la petite quantité d'eau chaude nécessaire pour la dissolution (3^{cm}³-5^{cm}³). Tous les essais ont été placés côte à côte dans une étuve réglée d'avance à 108°-110°. Voici d'abord les essais au xylose (PX, WX, AX) :

Action des peptones sur le xylose, à 110°.

Après 45 minutes.	PX : brun, nombreuses fines bulles. WX : brun, début des bulles. AX : brun, pas de bulles.
Après 1 h. 30 m.	PX : brun foncé, abondante mousse de CO². WX : brun foncé, abondante mousse de CO². AX : brun foncé, pas de bulles.
Après 3 heures.	PX : pâte épaisse, volumineuse, très vacuolisée. WX : pâte épaisse, volumineuse, très vacuolisée. AX : pâte très vacuolisée de fines bulles.

L'action de ces mêmes peptones sur le glucose est un peu moins rapide, ainsi qu'on pourra le constater d'après

les essais suivants (PG, WG, AG) qui étaient disposés dans l'étuve à côté des précédents :

Action des peptones sur le glucose, à 110°.

Après 45 minutes.	{ PG : brun, pas de bulles. WG : rien. AG : rien.
Après 1 h. 30 m.	{ PG : brun foncé, mousse notable. WG : brun clair, pas de bulles. AG : brun clair, pas de bulles.
Après 3 heures.	{ PG : pâte épaisse, volumineuse, grandes bulles. WG : brun foncé, grandes bulles abondantes. AG : brun foncé, très vacuolisé de fines bulles.

La réaction universelle des acides aminés sur les sucres réducteurs, avec formation de matières humiques brunes et dégagement d'anhydride carbonique, se retrouve donc chez les trois échantillons de peptones étudiés, sans qu'il soit possible d'avoir une opinion sur l'ordre de grandeur des polypeptides auxquels elle peut être due.

Le présent Mémoire a été tout entier réservé à la simple relation des faits expérimentaux qu'il m'a été donné d'observer personnellement. Mais le grand intérêt de ces constatations pour diverses branches de la Science (Chimie organique, Biologie, Agronomie, Géologie) réside dans ce fait que les produits synthétiques obtenus paraissent identiques aux *matières humiques* formées par le jeu des phénomènes naturels. Il est donc nécessaire d'établir cette identité, à laquelle j'ai dû me contenter de faire allusion

dans les pages qui précèdent, sans en avoir encore ici présenté les preuves.

Si mes travaux m'avaient amené à reproduire des substances cristallisées, faciles à définir rapidement par un ensemble de constantes physiques, il pourrait suffire, pour leur identification, de quelques lignes qui trouveraient aisément place ici. Mais il en va tout autrement. Les substances dont il s'agit, d'un très haut intérêt pour certains phénomènes naturels et pour le cycle de la matière organique à la surface du globe, sont d'une étude difficile : amorphes, insolubles dans les véhicules usuels, impossibles à volatiliser sans décomposition profonde, si résistantes à la combustion totale que déjà leur simple composition centésimale n'est pas facile à établir.

L'identification nécessaire ne peut donc reposer que sur l'ensemble d'une étude comparative assez approfondie, dont les détails seront exposés ultérieurement.



SUR LES DIOXYTRIAZINES.

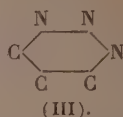
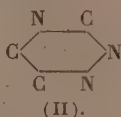
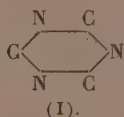
SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS ALCOYLÉS EN (4) DE LA SEMICARBAZIDE ;

PAR M. J. BOUGAULT (1).

Les triazines sont des composés organiques dont la formule représentative contient une chaîne fermée à six chaînons, comprenant trois atomes d'azote.

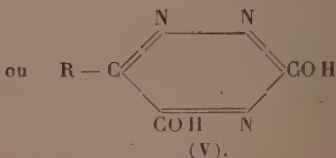
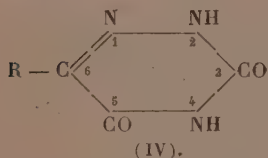
(1) Travail effectué au Laboratoire de Chimie analytique de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

On distingue trois séries d'isomères suivant la position respective des trois atomes d'azote :



les triazines symétriques (I) (*sym*-triazines), les triazines asymétriques (II) (*as*-triazines) et les triazines à atomes d'azote voisins (III) (*ρ*-triazines).

Toutes les dioxotriazines dont il va être question dans ce Mémoire se rattachent au groupe des *as*-triazines. Deux schémas peuvent être adoptés pour les représenter :



Dans le schéma (IV) l'oxygène fonctionne sous la forme cétonique, dans le schéma (V), sous la forme énolique. La plupart des réactions que m'ont fournies ces dioxotriazines s'accordent mieux avec le schéma (IV); mais il est possible que, dans certains cas, elles puissent exister sous la forme énolique (V), le passage de l'une à l'autre forme pouvant se faire avec facilité, ainsi qu'on le constate pour beaucoup de cas analogues en Chimie organique.

Une seule dioxo-*as*-triazine a été signalée antérieurement à mes recherches : c'est la 6-méthyl-3-5-dioxotriazine, obtenue par Thiele et Bayley ⁽¹⁾ en oxydant par le brome la dihydro-dioxyméthyltriazine corres-

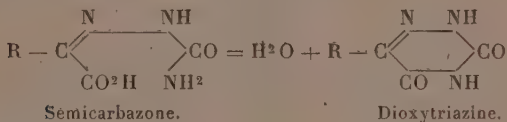
(1) *Liebig's Annalen*, t. 303, 1898, p. 75.

pondante, celle-ci provenant elle-même de l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrile de l'acide carbonamido-hydrazopropionique



Les dioxytriazines que j'ai préparées ont été obtenues par un procédé tout différent. Ce procédé fait dériver les dioxytriazines des semicarbazones des acides α -cétoniques, dont elles ne diffèrent, au point de vue de la composition élémentaire, que par une molécule d'eau.

Si nous écrivons comme suit la semicarbazone d'un acide α -cétonique



il est aisé de voir comment la dioxytriazine peut en dériver par perte d'une molécule d'eau.

Cette déshydratation s'effectue par un procédé simple, quoique assez inattendu : par l'action des alcalis étendus, soit à chaud, soit même à froid.

Toutes les semicarbazones d'acides α -cétoniques que j'ai traitées par ce procédé m'ont donné la dioxytriazine attendue, sauf la semicarbazone de l'acide pyruvique qui paraît se comporter d'une façon spéciale, peut-être en raison de ce que l'acide pyruvique est le premier terme de la série des acides α -cétoniques.

SEMICARBAZONES DES ACIDES α -CÉTONIQUES.

Avant de parler des dioxytriazines, je dois dire quelques mots des semicarbazones qui m'ont servi à les préparer.

Ces semicarbazones s'obtiennent avec la plus grande facilité et des rendements voisins des rendements théo-

riques, en traitant les sels de soude des acides α -cétoniques par le chlorhydrate de semicarbazide additionné de carbonate de soude ou d'acétate de soude, c'est-à-dire suivant le mode général d'obtention des semicarbazones de n'importe quelle aldéhyde ou acétone. Mais on peut aussi les préparer sans neutralisation préalable par les sels alcalins, en faisant agir l'acide α -cétonique directement sur le chlorhydrate de semicarbazide. Il y a plus, on peut même opérer en milieu chlorhydrique et même très chlorhydrique,

Voici un exemple :

A 1^g d'acide triméthylpyruvique dissous dans 50^{cm³} d'eau et additionné de 3^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré ($D = 1,17$), on ajoute 1^g de chlorhydrate de semicarbazide. Presque aussitôt après la dissolution de ce sel, il se forme un abondant précipité de la semicarbazone attendue.

C'est dire que ces semicarbazones résisteront dans une certaine mesure à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué, qui, comme on sait, permet de dédoubler les semicarbazones avec retour à la semicarbazide et l'aldéhyde ou la cétone génératrice.

C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie. Cependant ce dédoublement est possible et se fait généralement bien avec de l'acide chlorhydrique suffisamment concentré, l'opération étant facilitée par la faible solubilité du chlorhydrate de semicarbazide dans l'acide chlorhydrique.

Délayons 1^g de semicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans 5^{cm³} d'acide chlorhydrique ($D = 1,17$). Après trois jours de contact à froid, la semicarbazone est complètement décomposée, et la poudre qui nage dans l'acide chlorhydrique est un mélange d'acide phénylpyruvique et de chlorhydrate de semicarbazide. On essore

le produit solide et, après dessiccation, on sépare par l'éther l'acide phénylpyruvique régénéré.

Un cas remarquable de résistance de ces semicarbazones à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique est fourni par la semicarbazone de l'acide pyruvique qui a résisté aux essais de dédoublement tentés jusqu'ici; j'ai pu la faire dissoudre à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, et, par refroidissement, la semicarbazone a cristallisé inaltérée.

Les semicarbazones des acides α -cétoniques présentent quelques caractères communs qu'il est intéressant de mettre en relief et de rassembler ici pour éviter les répétitions.

Toutes ont des points de fusion élevés et se *décomposent* brusquement, au point où elles fondent, avec dégagement de gaz (sans doute de gaz carbonique).

Elles sont à peu près insolubles dans l'éther (très utile pour leur purification) et dans la plupart des dissolvants organiques; l'alcool les dissout bien à chaud et peu à froid.

Ces semicarbazones, qui sont en même temps des acides énergiques, ne sont pas précipitées de leurs solutions alcalines par l'acide acétique en présence d'un excès d'acétate de sodium, ou elles ne le sont que lentement et partiellement. Nous verrons que les dioxytriazines sont, au contraire, instantanément et complètement précipitées par cet acide.

DIOXY- α S-TRIAZINES.

Les semicarbazones des acides α -cétoniques se déshydratent facilement sous l'action de la soude diluée, soit à chaud, soit beaucoup plus lentement à froid, et donnent ainsi les dioxy- α s-triazines. Les détails de préparation seront trouvés dans la *Partie expérimentale*.

La réaction ne se fait pas uniquement suivant le processus de déshydratation qui conduit aux dioxytriazines; il se produit en même temps un dégagement notable d'ammoniaque, indice d'une décomposition d'un ordre tout différent. Ceci explique que les rendements en dioxytriazines, tout en étant en général satisfaisants, sont loin d'être théoriques; et c'est sans doute à l'exagération de cette réaction parasite que l'on doit attribuer la difficulté d'obtention de certaines dioxytriazines.

C'est dans le but de diminuer l'effet de cette réaction secondaire que j'ai essayé d'effectuer à froid la préparation des dioxytriazines. J'ai pu constater, en particulier avec la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique, que les rendements en dioxytriazines sont très bons; peut-être cette modification me facilitera-t-elle l'obtention des dioxytriazines que je n'ai pas réussi à préparer jusqu'ici.

L'inconvénient de ce mode opératoire est d'exiger un temps considérable, souvent plusieurs mois.

A chaud, la préparation ne demande pas plus d'une dizaine d'heures.

Pour la séparation de la dioxytriazine formée, on peut utiliser l'acide acétique. Mais comme, dans certains cas, cet acide peut produire la précipitation, au moins partielle, de la semicarbazone non transformée, il est plus sûr de saturer la liqueur alcaline par l'acide carbonique qui ne précipite que la dioxytriazine.

Les dioxy-*as*-triazines sont des corps cristallisés, insolubles dans l'eau. L'alcool bouillant est leur meilleur dissolvant et peut être employé avec avantage pour leur purification, car, à froid, la solubilité est faible. L'éther, la benzine, le chloroforme, la ligroïne les dissolvent peu ou point.

Leur point de fusion est très élevé, plus élevé que celui des semicarbazones dont elles dérivent. Elles sont très stables sous l'action de la chaleur, souvent sublimables

sans altération. Tandis que les semicarbazones, comme nous l'avons vu, se décomposent à leur point de fusion avec dégagement gazeux, les dioxytriazines, après leur fusion, cristallisent inaltérées pendant le refroidissement.

Les dioxytriazines sont acides et peuvent être titrées, en solution alcoolique, en présence de la phtaléine du phénol, vis-à-vis de laquelle elles se comportent comme monoacides. Il est à remarquer que, lorsqu'on cherche à utiliser ce titrage pour la détermination du poids moléculaire de la dioxytriazine, on trouve toujours un chiffre trop élevé, ce qui tient évidemment à une dissociation partielle du sel alcalin, même en liqueur alcoolique.

Ceci nous indique que l'acidité des dioxytriazines doit être très faible; et, en effet, leurs sels sont décomposés non seulement par l'acide acétique, mais même par l'acide carbonique, comme nous l'avons vu plus haut.

Leurs sels de sodium sont souvent peu solubles dans l'eau, surtout en présence d'un excès d'alcali.

Bien que les dioxytriazines ne donnent qu'une seule série de sels, d'ailleurs instables et dissociés par l'eau, elles donnent deux séries d'éthers : à chaque dioxytriazine correspondent un mono- et un diéther.

Les monoéthers s'obtiennent par la méthode habituelle : action du dérivé potassé de la dioxytriazine sur un iodure d'alcoyle en solution alcoolique. Cette opération ne fournit jamais uniquement le monoéther, mais un mélange de mono- et de diéther.

Les dioxytriazines étant monoacides on pouvait s'attendre à ce que les monoéthers fussent neutres. Il n'en est rien; ils sont nettement acides, mais leur acidité est faible, comparable à celle d'un phénol, aussi ne peuvent-ils être titrés en présence de phtaléine.

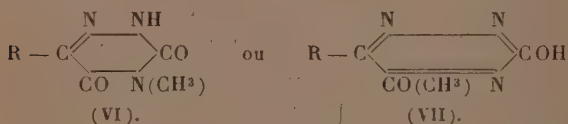
Cette acidité est pourtant précieuse pour la séparation des mono- et des diéthers qui prennent toujours nais-

sance simultanément. On traite leur mélange à froid par la soude diluée et en grand excès, le monoéther se dissout seul. Ou bien on emploie la solution bouillante de carbonate de sodium qui dissout seulement le monoéther et l'abandonne pendant le refroidissement; une petite quantité reste en solution à froid, on la régénère par acidulation acétique.

Les monoéthers et les diéthers des dioxytriazines que j'ai étudiées sont presque tous cristallisés. Les diéthers ont un point de fusion très inférieur à celui des monoéthers; ils ont une solubilité plus étendue que ceux-ci vis-à-vis des principaux dissolvants organiques.

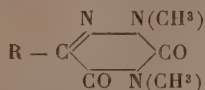
Les monoéthers, avons-nous dit, sont solubles sans altération dans la soude diluée, mais l'action brutale de celle-ci les décompose; et cette décomposition nous éclaire sur la constitution à leur attribuer.

Nous avons vu que deux schémas pouvaient être acceptés *a priori* pour représenter les dioxytriazines (voir antérieurement schémas IV et V). Les éthers monométhyliques, pris comme exemples, devraient alors, suivant le schéma adopté, avoir l'une des constitutions ci-après :



Or, si l'on traite par la soude à l'ébullition l'éther monométhylique d'une dioxytriazine, on obtient, comme produit gazeux, uniquement de la monométhylamine. Il s'ensuit évidemment que la méthylation s'était faite à l'azote et que le schéma (VI) convient seul pour représenter l'éther en question; en adoptant le schéma (VII) la formation de monométhylamine resterait inexplicable.

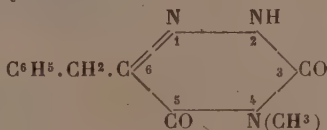
Pour les diéthers la formule de constitution devient alors en conservant l'exemple des éthers méthyliques :



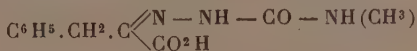
SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS ALCOYLÉS EN (4) DE LA SEMICARBAZIDE.

Nous venons de voir que la décomposition brutale, par la soude, d'un éther monométhylrique d'une dioxytriazine avait fourni de la monométhylamine. En ménageant l'action du réactif on peut saisir les étapes de cette décomposition.

Prenons comme exemple l'éther monométhylrique de la benzyldioxytriazine



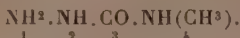
En arrêtant l'action de la soude lorsque la monométhylamine a commencé à se dégager, nous trouvons dans les résidus de l'opération, en outre de l'éther méthylique inaltéré, un nouvel acide, fondant à 194°, qui n'est autre que la méthylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique



Il est aisé de se rendre compte que cet acide a pris naissance par hydratation et ouverture de la chaîne triazinique en (4,5).

Si l'on dédouble maintenant cette méthylsemicarbazone par l'acide chlorhydrique concentré, comme on dédouble la semicarbazone elle-même, on devra obtenir

la (4)-méthylsemicarbazide



C'est ce que l'expérience confirme.

Cet ensemble de réactions constitue une méthode de synthèse des dérivés alcoylés en (4) de la semicarbazide. J'ai préparé de la même façon la 4-éthylsemicarbazide et la (4)-benzylsemicarbazide.

Une particularité se présente dans la préparation de ce dernier corps. En effet le dédoublement de l'éther monobenzyle de la benzyldioxytriazine, au lieu de fournir, comme avec les autres monoéthers, une seule alcoylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, en a donné deux qui ont pu être séparées grâce à la différence de solubilité de leurs sels de sodium. Ces deux benzylsemicarbazones que j'ai désignées par les lettres α (p. f. 168°) et β (p. f. 170°) donnent les mêmes produits d'hydratation par l'acide chlorhydrique, savoir la (4)-benzylsemicarbazide et l'acide phénylpyruvique. Quand on recombine cette benzylsemicarbazide avec l'acide phénylpyruvique, on retourne toujours et uniquement à l'isomère α (p. f. 168°).

Les alcoylsemicarbazides sont cristallisées. Elles se rapprochent beaucoup de la semicarbazide par leurs propriétés générales, en particulier elles paraissent se combiner aux aldéhydes et aux acétones comme la semicarbazide elle-même.

ACTION DE L'HYPBROMITE DE SODIUM SUR LES DIOXYTRIAZINES.

L'action de l'hypobromite de sodium sur quelques dioxytriazines est intéressante par les composés nouveaux qu'elle fournit et aussi par la preuve qu'elle apporte du mode suivant lequel se fait la déshydratation qui,

en partant des semicarbazones des acides α -cétoniques, conduit aux dioxytriazines.

En traitant, par exemple, la benzyldioxytriazine



par l'hypobromite de sodium, on obtient un dérivé dibromé possédant très probablement la formule



car sa réduction par le zinc et l'acide acétique conduit à l'amide phénylpropionique

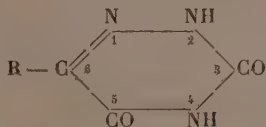


On a par là la preuve que, dans la formation de la dioxytriazine, c'est bien le carboxyle de l'acide α -cétonique qui s'est uni au groupe amidé libre de la semicarbazone.

LISTE DES DIOXY-*as*-TRIAZINES ÉTUDIÉES.

Voici les principales dioxytriazines obtenues au cours de ce travail. Toutes sont du même type, ayant le même noyau dioxytriazine, la même position (6) de la chaîne latérale.

Elles peuvent donc toutes être représentées par le schéma général



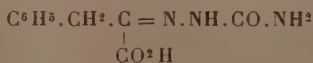
car elles ne diffèrent entre elles que par la nature du radical R substitué à l'hydrogène en position (6) :

	Point de fusion.
Diméthyléthylldioxytriazine $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$	285 ⁰
Phényldioxytriazine $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$	262
<i>p</i> -Méthoxyphényldioxytriazine $\text{CH}^3 \text{O} \cdot \text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$..	273
Benzylldioxytriazine $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$	208
Phényléthylldioxytriazine $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$	194
Phényléthényldioxytriazine $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$..	266
Pipéronaléthényldioxytriazine $\text{CH}^2 \text{O}^2 \cdot \text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$ }	282
Diphényléthanoldioxytriazine $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{C}^6 \text{H}^5) \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$ }	226

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Je commencerai l'étude détaillée de ces composés par la benzylldioxytriazine. C'est elle en effet qui a été l'objet de recherches plus complètes et qui m'a servi, en particulier, à réaliser la synthèse des dérivés alcoylés de la semicarbazide.

1. BENZYLDIOXYTRIAZINE $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}^3 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{N}^3$. — Cette dioxytriazine s'obtient à partir de la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique



Pour la préparation de cette semicarbazone il suffit de mélanger des solutions aqueuses de phénylpyruvate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide. Il se fait

immédiatement un précipité que l'on complète par acidulation chlorhydrique; on lave le précipité à l'éther.

La semicarbazone de l'acide phénylpyruvique fond à 180° avec décomposition.

Préparation à froid de la benzylldioxytriazine — A 9^g de semicarbazone, délayés dans 250^{cm³} d'eau, on ajoute de la lessive de soude en quantité suffisante pour la neutralisation à la phtaléine, puis un excès de 12^{cm³},5 de lessive de soude. On abandonne la solution à la température du laboratoire.

Au bout de deux jours on peut déjà constater, en prélevant 1^{cm³} du mélange et l'acidulant par l'acide acétique, qu'il s'est formé un peu de dioxytriazine, laquelle précipite dans ces conditions.

Au bout de 35 jours, l'opération a été arrêtée. L'acidulation par l'acide acétique a fourni 5^g,500 de benzylldioxytriazine. Celle-ci étant séparée, les eaux-mères, acidulées par l'acide chlorhydrique, ont laissé déposer après 48 heures près de 2^g de semicarbazone non transformée. En tenant compte de celle-ci, on voit que le rendement s'approche de 90 pour 100 du rendement théorique.

Préparation à chaud. — L'opération est beaucoup plus rapide à chaud, et le rendement, pour cette dioxytriazine tout au moins, n'est guère inférieur à celui obtenu à froid.

Dans 350^{cm³} d'eau on délaie 17^g de semicarbazone de l'acide phénylpyruvique; on dissout dans la quantité de lessive de soude juste nécessaire pour la neutralité à la phtaléine, et l'on en ajoute ensuite 3^{cm³}. On porte alors à une douce ébullition, avec réfrigérant à reflux, pendant 6 heures.

Après refroidissement, l'acidulation acétique détermine la précipitation de 9^g,700 de benzylldioxytriazine.

Les eaux-mères sont neutralisées par la soude, addi-

tionnées ensuite de 3^{cm} de lessive de soude et portées à l'ébullition pendant 3 heures. L'acide acétique précipite encore 2^g,300 de benzyldioxytriazine.

En tenant compte d'une très petite quantité de semicarbazone restant dans les eaux-mères, on arrive à un rendement qui atteint presque 80 pour 100 du rendement théorique.

La purification se fait bien par lavages à l'éther suivis de cristallisations dans l'alcool bouillant.

La benzyldioxytriazine fond à 208° et le point de fusion se maintient tel après plusieurs fusions, ce qui prouve la stabilité du composé.

La benzyldioxytriazine est acide, comme toutes les dioxytriazines que j'ai étudiées, mais c'est un acide faible, déplacé même par l'acide carbonique. Il en résulte que la benzyldioxytriazine, aisément soluble dans la soude diluée, ne se dissout pas à froid dans les solutions des carbonates alcalins. Elle s'y dissout à chaud et finit par décomposer les carbonates si l'action de la chaleur est suffisamment prolongée. Voici une expérience :

A 10^{cm} d'eau, contenant 0^g,100 (1^{mol}) de bicarbonate de potassium, on ajoute 0^g,203 (1^{mol}) de benzyldioxytriazine, puis on porte au bain-marie bouillant. La dissolution s'effectue peu à peu; si, aussitôt ce résultat obtenu, on refroidit la liqueur, il se produit un précipité de benzyldioxytriazine qui, quoique dissoute, n'a pas décomposé le bicarbonate. Mais en prolongeant la durée du chauffage une demi-heure, l'acide carbonique est chassé, et le refroidissement ne détermine plus de précipitation.

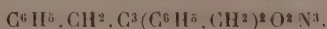
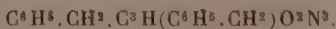
On peut titrer acidimétriquement la benzyldioxytriazine, en liqueur alcoolique et en présence de phtaléine du phénol. Bien que le virage soit assez net, j'ai trouvé constamment pour le poids moléculaire, calculé d'après ce titrage, un chiffre supérieur de plusieurs unités au

chiffre théorique (210 au lieu de 203). Je pense que ceci doit être dû à une dissociation partielle du sel de la benzyldioxytriazine.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants qui justifient la formule proposée :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^9O^2N^3$.
C pour 100	58,62	59,11
H » 	4,81	4,43
N » 	20,16	20,67

Éthers mono- et dibenzyle de la benzyldioxytriazine



Ces deux éthers s'obtiennent dans la même opération et peuvent être préparés en suivant la marche ci-après :

A une solution de 7^g,20 de potasse dans 20^{cm³} d'eau, on ajoute 20^g de benzyldioxytriazine, puis 60^{cm³} d'alcool à 90° et enfin 15^g de chlorure de benzyle. Le tout constitue une dissolution limpide que l'on porte à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 6 heures.

On ajoute alors 20^{cm³} d'eau et on laisse refroidir. On sépare le précipité par filtration et l'on néglige les eaux-mères.

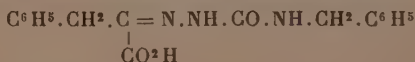
Ce précipité est lavé avec un mélange à parties égales d'oxyde d'éthyle et d'éther de pétrole pour enlever les produits colorés. Le résidu cristallisé et bien blanc est dissous dans un peu d'alcool, puis précipité par un grand excès d'eau afin de le diviser. On ajoute alors de la lessive de soude avec précaution jusqu'à virage à peine sensible à la phtaléine. La solution alcaline, filtrée, retient environ 3^g de benzyldioxytriazine n'ayant pas subi l'éthérisation. Le résidu pèse 13^g et est formé d'un mélange d'éthers mono- et dibenzyle.

Pour les séparer on traite par une solution de carbonate de soude; après quelques instants d'ébullition, on laisse reposer et l'on décante la liqueur très chaude. On répète cette opération autant de fois qu'il est nécessaire. Le résidu insoluble est l'éther dibenzylique. L'éther monobenzylique, dissous par la solution de carbonate de soude, précipite pendant le refroidissement; une petite quantité restée en solution est facilement récupérée par acidulation chlorhydrique.

L'opération ainsi conduite donne environ 6^e d'éther monobenzylique et 5^e d'éther dibenzylique.

L'éther monobenzylique fond à 161°, l'éther dibenzylique à 108°. Ce dernier est peu soluble dans l'éther, notablement soluble dans le chloroforme et le benzène. Les solubilités du monoéther sont moindres que celles du diéther.

Benzylsemicarbazones de l'acide phénylpyruvique



L'hydrolyse ménagée de l'éther monobenzylique de la benzyldioxytriazine fournit deux benzylsemicarbazones isomères, particularité que nous ne retrouverons pas avec les éthers monométhylique ou monoéthylique de la benzyldioxytriazine.

On les obtient simultanément dans l'action de la solution de carbonate de sodium sur l'éther monobenzylique.

2^e de cet éther sont traités à l'ébullition avec réfrigérant à reflux, pendant 8 heures, par une solution de 4^e de carbonate de sodium anhydre dans 100^{cm}³ d'eau. Au bout de ce temps, on neutralise par l'acide chlorhydrique la plus grande partie du carbonate de sodium et l'on achève par l'acide acétique jusqu'à acidité permanente, ce qui

détermine la précipitation d'une petite quantité d'éther monobenzyle non décomposé. Après filtration, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le mélange des deux benzylsemicarbazones de l'acide phénylpyruvique.

Pour les séparer on utilise la différence de solubilité dans l'eau de leurs sels de sodium. Le sel de sodium de l'isomère que j'appelle β est très peu soluble dans l'eau, tandis que celui de l'isomère α est notablement soluble. L'isomère α fond à 168° , l'isomère β à 170° . Leurs points de fusion sont, comme on le voit, très voisins, mais le mélange des deux corps fond déjà à 140° , ce qui, avec la différence de solubilité des sels de sodium, confirme l'existence de deux isomères.

D'ailleurs leurs propriétés générales sont très voisines. Ils sont l'un et l'autre très peu solubles dans l'éther et le benzène, assez solubles à chaud dans l'alcool et l'acétone.

Benzyl-(4)-semicarbazide



Dans 5^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré ($D = 1,17$) on délaie 1^g de α -benzylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. Après 3 jours de contact pendant lesquels le mélange est fréquemment agité, on dilue avec 25^{cm³} d'eau et l'on filtre pour séparer l'acide phénylpyruvique et la semicarbazone non attaquée.

Le filtrat est neutralisé par le carbonate de soude et distillé à sec dans le vide. On reprend le résidu par l'alcool absolu auquel on ajoute ensuite son volume d'éther pour précipiter la plus grande partie du chlorure de sodium dissous. On distille dans le vide à sec. Le nouveau résidu est traité par le chloroforme qui abandonne par évaporation la benzyl-(4)-semicarbazide cristallisée.

Ce corps fond à 111° . Il est soluble dans l'eau, dans

l'alcool, l'acétone, le chloroforme, peu soluble dans l'éther. Il donne des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau et l'alcool. Il se combine aux aldéhydes et aux acétones, comme la semicarbazide, en donnant des benzyl-semicarbazones. En particulier, j'ai constaté qu'elle se combine avec l'acide phénylpyruvique en régénérant la α -benzyl-(4)-semicarbazone.

La β -benzyl-(4)-semicarbazone se dédouble comme l'isomère α en donnant les mêmes produits. Si l'on effectue la recombinaison c'est la α -benzyl-(4)-semicarbazone que l'on obtient et non l'isomère β dont on est parti. On ne peut donc obtenir l'isomère β que dans le dédoublement de l'éther monobenzyle de la benzyldioxytriazine.

Éthers méthyliques de la benzyldioxytriazine



Les éthers mono- et diméthylique de la benzyldioxytriazine s'obtiennent simultanément dans la préparation suivante :

Dans un tube à essai on met 0^s,75 de benzyldioxytriazine et 5^{cm} d'alcool méthylique. On ajoute une quantité suffisante de solution concentrée de potasse dans l'alcool méthylique pour obtenir la neutralité à la phthaléine, puis 0^s,60 d'iodure de méthyle. On ferme le tube à la lampe et on le chauffe au bain-marie bouillant pendant 3 heures. On ouvre avec précaution le tube scellé où règne une légère pression. Le contenu est évaporé au bain-marie et repris par de l'eau très légèrement alcaline pour dissoudre une petite quantité de benzyldioxytriazine non méthylée.

Le résidu est formé d'éther monométhylique accompagné d'un peu d'éther diméthylique que l'on sépare en profitant de sa plus grande solubilité dans l'éther et le

benzène. On peut aussi utiliser la solubilité du mono-éther dans la solution de soude à froid ou dans la solution chaude de carbonate de soude, comme pour la séparation des éthers benzyliques.

Si l'on tient à préparer surtout l'éther diméthylrique, on méthyle le monoéther en chauffant molécules égales de ce monoéther, de potasse et d'iodure de méthyle, le tout en solution dans l'alcool méthylrique.

L'éther monométhylrique est cristallisé; il fond à 150° et peut être distillé sans altération. Il est un peu soluble dans l'éther, assez soluble dans le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole.

L'éther diméthylrique est cristallisé et fond à 96°. Sa solubilité dans les divers dissolvants est plus grande que celle de l'éther monométhylrique.

L'analyse élémentaire des deux éthers a donné les résultats suivants :

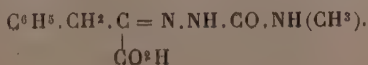
Éther monométhylrique.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^8(CH^3)O^2N^3$.
C pour 100.....	61,51	60,83
H » 	5,40	5,06
N » 	19,12	19,35

Éther diméthylrique.

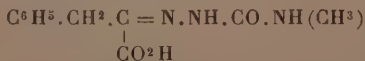
	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}(CH^3)^2O^2N^3$.
C pour 100.....	61,90	62,33
H » 	5,88	5,63
N » 	17,96	18,19

Méthylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique



L'éther monométhylrique de la benzyldioxytriazine étant traité à l'ébullition par de la lessive de soude diluée au $\frac{1}{10}$ se décompose lentement en dégageant un gaz à réaction alcaline et à odeur ammoniacale. Ce gaz, recueilli dans de l'acide chlorhydrique étendu, donne un chlorhydrate déliquescent, soluble dans l'alcool et précipitant en blanc avec le réactif de Nessler. Dans les conditions de nos expériences, ce gaz ne peut être que de la méthylamine : 6^s d'éther monométhylrique m'ont fourni 0^s,85 de chlorhydrate de monométhylamine. J'ai fait ressortir précédemment l'intérêt que présentait l'obtention de monométhylamine, à partir de l'éther monométhylrique, pour fixer la constitution de cet éther.

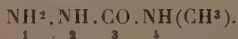
Mais tout l'éther monométhylrique de l'expérience ci-dessus n'avait pas été décomposé et il se trouvait en outre, dans les eaux-mères, un composé acide fondant à 194° et accusant par acidimétrie un poids moléculaire de 237. J'ai pensé que cet acide devait être la méthylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique



et qu'il pourrait me permettre de préparer la méthyl-(4)-semicarbazide.

Pour obtenir, avec un meilleur rendement, cette méthylsemicarbazone j'ai effectué l'hydratation de l'éther monométhylrique par la solution aqueuse de carbonate de sodium en suivant la marche indiquée pour la décomposition de l'éther benzylique en vue de la préparation de la benzylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.

Méthyl-(4)-semicarbazide



Une fois en possession de la méthylsemicarbazone de

l'acide phénylpyruvique, je l'ai décomposée à froid par l'acide chlorhydrique en suivant les indications données pour la préparation de la benzyl-(4)-semicarbazide. J'ai obtenu ainsi la méthyl-(4)-semicarbazide, composé cristallisé fondant à 112° et doué des propriétés générales reconnues à la benzyl-(4)-semicarbazide.

En particulier, il était intéressant de vérifier que sa recombinaison avec l'acide phénylpyruvique reproduisait la méthylsemicarbazone fondant à 194° , ce qui a été confirmé par l'expérience.

Éthers mono- et diéthylique de la benzyldioxytriazine

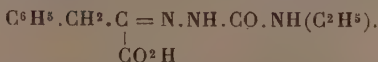


— On dissout 10^6 de potasse dans 150^{cm^3} d'alcool à 90° ; on ajoute 30^6 de benzyldioxytriazine, puis 15^{cm^3} de bromure d'éthyle. La solution est maintenue à une douce chaleur pendant 20 heures; un réfrigérant à reflux condense les vapeurs de bromure d'éthyle et les ramène dans le milieu en réaction.

On chasse à la fin l'excès de bromure d'éthyle, puis on précipite par l'eau. Le produit est un mélange de benzyldioxytriazine et des deux éthers éthyliques. On effectue la séparation en suivant la marche indiquée pour les éthers méthyliques ou benzyliques.

L'éther monométhylique fond à 117° . L'éther diéthylique n'a pu être obtenu cristallisé.

Éthylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique

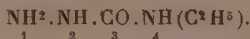


— En traitant l'éther monoéthylique de la benzyldioxytriazine par une solution aqueuse de carbonate de soude à l'ébullition, on obtient l'éthylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique (p. f. 141°).

Les détails de la préparation sont les mêmes que ceux indiqués pour la méthylsemicarbazone.

Le titrage acidimétrique de l'éthylsemicarbazone accuse un poids moléculaire de 255 (la théorie demande 249).

Éthyl-(4)-semicarbazide



— Pour la préparation de l'éthyl-(4)-semicarbazide il suffit de traiter l'éthylsemicarbazone ci-dessus par l'acide chlorhydrique en observant les précautions indiquées pour la préparation de la benzyl-(4)-semicarbazide.

L'éthyl-(4)-semicarbazide a été obtenue cristallisée, mais cependant pas dans un état de pureté suffisant pour permettre la détermination exacte de son point de fusion; je puis dire seulement qu'il est supérieur à 100° et doit être voisin de celui de la méthyl-(4)-semicarbazide.

Comme avec les alcoylsemicarbazides précédemment décrites, j'ai vérifié que la recombinaison de l'éthyl-(4)-semicarbazide avec l'acide phénylpyruvique fournissait l'éthylsemicarbazone fondant à 141°.

Action de l'hypobromite de soude sur la benzyldioxytriazine. — La solution d'hypobromite employée a été préparée en dissolvant 5^{cm³} de brome dans le mélange de 50^g de lessive de soude et 100^{cm³} d'eau.

On dissout 10^g de benzyldioxytriazine dans 150^{cm³} d'eau et 8^{cm³} de lessive de soude. A la solution on ajoute, par petites quantités et en refroidissant, 230^{cm³} de la solution d'hypobromite.

Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, la liqueur étant colorée en jaune, on ajoute un excès de solution commerciale de bisulfite de soude, environ 45^{cm³}. Il se forme aussitôt un précipité blanc cristallisé pesant 10^g.

Ce composé doit être l'amide d'un acide phénylpro-

pionique bibromé

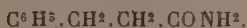


Ce corps fond à 138°; il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone; le chloroforme en dissout environ 10^g pour 100^{cm}³, et la benzine environ 3^g pour 100^{cm}³.

Le dosage du brome a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^9\text{Br}^2\text{ON}.$
Br pour 100.....	52,32	52,12

Traité par le zinc et l'acide acétique, ce composé bromé perd son brome et donne l'amide phénylpropionique



On dissout 5^g du composé bromé dans 30^{cm}³ d'acide acétique dilué au demi avec de l'eau, on ajoute un excès de poudre de zinc (4^g à 5^g), et l'on chauffe pendant deux heures à la température du bain-marie bouillant. On ajoute ensuite 30^{cm}³ d'eau, puis on sépare le zinc par filtration. Le liquide filtré est alors épuisé à deux reprises par l'éther, qui abandonne par évaporation 1^g,500 d'un produit blanc, cristallisé, fondant à 105° : c'est l'amide phénylpropionique. Cette conclusion s'appuie sur l'hydrolyse de ce composé, soit par la potasse, soit par l'acide chlorhydrique, hydrolyse qui a fourni de l'acide phénylpropionique (p. f. 47°) et de l'ammoniaque. Enfin, j'ai préparé l'amide phénylpropionique, par action de l'ammoniaque sur l'éther éthylique de l'acide phénylpropionique, et j'ai obtenu un composé qui, mélangé au produit provenant de la réduction du corps bromé, fondait au même point 105°.

2. DIMÉTHYLÉTHYLDIOXYTRIAZINE $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^2\text{N}^3.$

— L'acide triméthylpyruvique $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H}$, point de départ pour la préparation de cette dioxytriazine, a été obtenu par oxydation de la pinacoline, en liqueur alcaline, au moyen du permanganate de potassium.

On dissout à chaud 20^g de permanganate de potassium dans 300^{cm}³ d'eau, on ajoute 15^{cm}³ de lessive de soude et on laisse refroidir. On ajoute 3^g de pinacoline en agitant vivement et refroidissant pendant tout le temps que s'opère l'oxydation. Lorsque l'odeur de la pinacoline a disparu, on détruit le manganate par le bisulfite de sodium, on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on enlève par l'éther les acides formés.

Pour le but cherché ici, il n'est pas nécessaire d'isoler l'acide triméthylpyruvique à l'état pur; on se contente de prendre l'ensemble des acides obtenus et de les traiter par le chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone de l'acide triméthylpyruvique, insoluble dans l'éther, est facile à séparer des impuretés, d'ailleurs en petite quantité, qui sont entraînées par ce dissolvant.

Cette semicarbazone fond à 181° avec dégagement gazeux.

La préparation de la dioxytriazine correspondante se fait comme celle de la benzyldioxytriazine :

16^g de semicarbazone de l'acide triméthylpyruvique sont dissous dans 250^{cm}³ d'eau à l'aide de la lessive de soude ajoutée jusqu'à neutralisation. On additionne la liqueur d'un excès de lessive de soude (5^{cm}³), et l'on porte à l'ébullition avec réfrigérant à reflux pendant 7 heures.

Au bout de ce temps, on précipite la diméthyléthyl-dioxytriazine par un courant de gaz carbonique à saturation. On en obtient environ 6^g,500.

Cette dioxytriazine fond à 285°. Elle est très peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble à chaud; les autres dissolvants organiques en retiennent très peu. Son sel de sodium est peu soluble dans l'eau.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $C^6H^{11}O^2N^3$.
C pour 100.....	50,04	50,22	49,70
H » 	6,93	7,09	6,51
N » 	24,62	»	24,85

Action de l'hypobromite de sodium. — On suit les indications générales données pour l'action de l'hypobromite de sodium sur la benzyldioxytriazine. Avec 1^g,50 de diméthyléthyldioxytriazine on obtient seulement 0^g,750 de composé dibromé



Ce corps est cristallisé, soluble dans l'éther et le chloroforme. Il n'a pas de point de fusion; il commence à se décomposer vers 210° en se sublimant partiellement.

Traité par le zinc et l'acide acétique dans les mêmes conditions que le dibromé de l'amide phénylpropionique, il donne un corps cristallisé en grande lames d'aspect micacé, fondant à 132°; ce doit être l'amide



3. PHÉNYLDIOXYTRIAZINE $C^6H^5.C^3H^2O^2N^3$. — Pour la préparation de cette dioxytriazine on part de la semicarbazone de l'acide phénylglyoxylique $C^6H^5.CO.CO^2H$. Cette semicarbazone s'obtient avec la même facilité que les précédentes; elle fond à 200° avec dégagement gazeux.

Chauffée avec de la soude diluée elle fournit la phényldioxytriazine, dans les mêmes conditions que celles indiquées pour l'obtention des dioxytriazines déjà décrites. Les rendements atteignent 60 à 70 pour 100 du rendement théorique.

La phényldioxytriazine fond à 262°. Elle est très peu soluble à froid dans le plupart des dissolvants organiques. Elle donne par le procédé habituel (action de l'iodure de méthyle en solution méthylique sur le dérivé sodé de la dioxytriazine) deux éthers méthyliques : un mono-éther fondant à 205° et un diéther fondant à 118°. Leur séparation s'effectue en suivant les données générales précédemment développées.

L'éther monométhylique est plus soluble dans l'alcool que la phényldioxytriazine elle-même, et à peu près insoluble dans le benzène.

L'éther diméthylique est plus soluble dans le benzène que le monoéther. Il est triboluminescent : ses cristaux, que l'on peut obtenir assez volumineux, émettent par trituration à l'obscurité une lumière d'un beau bleu violet.

4. *p*-MÉTHOXYPHÉNYLDIOXYTRIAZINE



— La semicarbazone de l'acide *p*-méthoxyphénylgyoxylique fond à 201° avec décomposition.

Chauffée avec de la lessive de soude étendue, dans les conditions déjà décrites, elle donne la dioxytriazine correspondante avec des rendements s'élevant au moins à 80 pour 100.

Cette *p*-méthoxyphényldioxytriazine fond à 273°. Elle présente les propriétés et réactions générales de la phényldioxytriazine.

5. PHÉNYLÉTHYLDIOXYTRIAZINE



— L'acide benzylpyruvique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ sert de point de départ pour la préparation de cette dioxytriazine.

Je rappelle que j'ai indiqué un procédé avantageux pour l'obtention de cet acide ⁽¹⁾. Sa semicarbazone fond à 175° avec dégagement gazeux.

La préparation de la dioxytriazine se fait suivant la méthode générale, avec cette remarque qu'il faut ici employer nécessairement le gaz carbonique pour la saturation de l'alcali libre et la précipitation de la dioxytriazine. En effet, l'acide acétique, bien que ne précipitant pas immédiatement la semicarbazone, surtout en présence d'acétate de sodium, entraîne celle-ci dans le précipité de phényléthyldioxytriazine.

Les rendements sont assez faibles, voisins de 30 pour 100. La phényléthyldioxytriazine fond à 194°.

Action de l'hypobromite de sodium. — Ce réactif agissant sur la phényléthyldioxytriazine, dans les conditions décrites précédemment pour la benzyldioxytriazine, donne avec d'assez bons rendements (1^g,40 de composé bromé pour 1^g,50 de phényléthyldioxytriazine) un produit fondant à 139°, de formule



Ce corps, réduit par le zinc et l'acide acétique, donne un acide fondant à 84°, qui s'identifie avec la phénylbutyramide

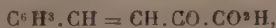


Ces résultats sont du même ordre que ceux obtenus avec la benzyldioxytriazine.

6. PHÉNYLÉTHÉNYLDIOXYTRIAZINE



— L'acide benzalpyruvique



(¹) *Journ. Pharm. et Chim.*, 7^e série, t. VI, 1912, p. 337.

qui s'obtient aisément en condensant l'aldéhyde benzoïque et l'acide pyruvique, suivant le procédé d'Erlenmeyer, donne une semicarbazone, en aiguilles jaunâtres, fondant à 200° avec décomposition très brusque.

Traitée suivant la méthode générale de préparation des dioxytriazines, elle donne avec de bons rendements, la phényléthényldioxytriazine, fondant à 266° . On purifie cette dernière par cristallisation dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose, par refroidissement, en belles aiguilles incolores.

7. PIPÉRONALÉTHÉNYLDIOXYTRIAZINE



— L'acide pipéronalpyruvique



donne une semicarbazone fondant à 205° avec brusque décomposition.

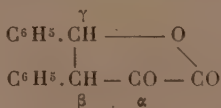
Cette semicarbazone se transforme aisément en pipéronaléthényldioxytriazine fondant à 282° . On la purifie comme la précédente par l'alcool bouillant.

Son sel de sodium est peu soluble dans l'eau.

8. DIPHÉNYLÉTHANOLDIOXYTRIAZINE



— Pour préparer cette dioxytriazine on part de la α -oxo- $\beta\gamma$ -diphénylbutyrolactone



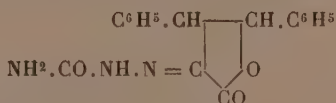
obtenue, suivant les indications d'Erlenmeyer, en condensant l'acide phénylpyruvique avec la benzaldéhyde.

Cette oxolactone peut donner une semicarbazone, mais la formation de ce corps n'est pas immédiate, comme

celle des semicarbazones précédemment décrites. Il faut laisser en contact plusieurs jours la solution alcaline de l'oxolactone et du chlorhydrate de semicarbazide.

La semicarbazone est en petits cristaux blancs fondant à 187° avec décomposition. Elle est insoluble dans l'éther peu soluble dans l'alcool froid.

La solution aqueuse d'acétate de soude la dissout à chaud. Si l'on refroidit immédiatement après la dissolution, il y a cristallisation de la semicarbazone. Mais, si le chauffage est continué longtemps, la chaîne lactonique s'ouvre et la semicarbazone nouvelle qui prend naissance ne précipite plus par refroidissement en présence de l'excès d'acétate de soude. Cette semicarbazone doit donc être écrite



formule confirmée par la détermination du poids moléculaire par acidimétrie (trouvé 309, qui est le chiffre théorique).

La préparation de la dioxytriazine à partir de cette semicarbazone ne présente aucune particularité; elle s'effectue suivant la méthode générale : les rendements ne sont pas inférieurs à 80 pour 100.

La diphenyléthanoldioxytriazine fond à 226°. Elle est très peu soluble dans l'alcool même chaud, insoluble dans la plupart des autres dissolvants. Son sel de sodium est peu soluble dans l'eau.

La présence d'une fonction alcool permet l'obtention d'un dérivé acétylé fondant à 192°.

Son éther monométhylque, préparé par la méthode habituelle, fond à 184°. Il est un peu plus soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène que la dioxytriazine elle-même.



TABLE DES MATIÈRES.

TOME V (9^e SÉRIE).

	Pages.
Les gaz rares des grisous (<i>suite</i>); par MM. Charles MOUREU et Adolphe LÉPAPE.....	5
Étude dans la série des fulvènes (<i>suite</i>); par M. Ch. COURTOT.	52
Transformations moléculaires des précipités; par M. A. VILLIERS.....	109
Recherches sur la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés; par M. M. DELACRE.....	158
Étude dans la série des fulvènes (<i>suite et fin</i>); par M. Ch. COURTOT.....	194
Les gaz rares des grisous (<i>suite et fin</i>); par MM. Charles MOUREU et Adolphe LÉPAPE.....	225
Synthèse des matières humiques par action des acides aminés sur les sucres réducteurs; par M. L.-C. MAILLARD.....	258
Sur les dioxytriazines. Synthèse de dérivés alcoylés en (4) de la semicarbazide; par M. J. BOUGAULT.....	317
Table des matières du Tome V de la 9 ^e série.....	347

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME V
DE LA 9^e SÉRIE.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
56576 Quai des Grands-Augustins, 55.

